DARSTELLUNG VON PERORTHOESTERN, LACTON-PEROXYDEN UND PERORTHOAMIDEN UNTER NACHBARGRUPPENBETEILIGUNG VON CARBONYL-FUNKTIONEN

NEUE HOCHTEMPERATURINITIATOREN

GERHARD HAMPRECHT

1968

DARSTELLUNG VON PERORTHOESTERN, LACTON-PEROXYDEN UND PERORTHOAMIDEN UNTER NACHBARGRUPPENBETEILIGUNG VON CARBONYL-FUNKTIONEN

NEUE HOCHTEMPERATURINITIATOREN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Gerhard Hamprecht
aus
Dresden

München
1968

UNIV.
LEIDEN
NBL.

1. Berichterstatter: Priv. Doz. Dr. C. Rüchardt

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 15. 5. 1968

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit, die in der Zeit von März 1965 bis April 1967 im Institut für Organische Chemie der Universität München durchgeführt wurde, ermöglichte mir in großzügiger Weise mein hochverehrter Lehrer

Herr Priv.-Doz. Dr. Christoph RÜCHARDT

Ihm möchte ich für seine mannigfachen Anregungen und seine in jeder Hinsicht hilfreiche Unterstützung meinen herzlichen Dank sagen.

Herrn Professor Dr. Rolf HUISGEN, dem Direktor des Instituts für Organische Chemie der Universität München, danke ich für vorzügliche Arbeitsbedingungen und die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt ferner den Damen und Herren des physikalischen und mikroanalytischen Labors für die Aufnahme der Spektren und die Ausführung der Analysen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545802_0003

Inhaltsverzeichnis

Seite

I. THEORETISCHER TEIL

A. Darstellung und thermischer Zerfall substituierter 2-tert.-Alkylperoxy-2-alkyl-1.3-dioxolan-4-one

1) Einleitung und Problemstellung 1

2) Konkurrierende Bildung von α-Acetoxy-persäureestern und 2-tert.-Alkylperoxy-2-alkyl-1.3-dioxolan-4-onen 5

3) Diskussion der Ergebnisse 8

4) Zerfallskinetik und Produktanalyse 13

B. Subst. 3-tert.-Alkylperoxy-3-aryl-phthalide

1) Darstellung 17

2) Thermischer Zerfall 20

C. Subst. 3-tert.-Alkylperoxy-3-alkyl-phthalide

1) Darstellung 21

2) Thermischer Zerfall 23

D. Subst. γ-tert.-Alkylperoxy-γ-lactone

1) Darstellung 25

2) Thermischer Zerfall 27

E. Subst. 3-tert.-Butylperoxy-3-alkoxy-phthalide

1) Darstellung 28

2) Thermischer Zerfall 31

F. N-subst.-1-Keto-3-tert.-butylperoxy-3-phenyl-isoindole

1) Darstellung 34

2) Thermischer Zerfall 36

G. N-acylierte α-Aminocarbonsäure-tert.-butyperoxyester 38

H. Verschiedenes 40

Seite

II. EXPERIMENTELLER TEIL

A. Subst. 2-tert.-Alkylperoxy-2-alkyl-1.3-dioxolan-4-one

1a) α-Acyloxy-carbonsäurechloride 42

b) Chlorid-Bestimmung 47

2) Darstellung von subst. 2-tert.-Alkylperoxy-2-alkyl-1.3-dioxolan-4-onen und α-Acetoxy-carbonsäure-tert.-butylperoxyestern 48

3a) Reinigung der Lösungsmittel 61

b) Kinetische Untersuchungen 65

4) Thermischer Zerfall des 2-tert.-Butylperoxy-2.5.5-trimethyl-1.3-dioxolan-4-ons 74

B. Subst. 3-Aryl-3-tert.alkylperoxy-phthalide

1) Subst. 3-Chlor-3-aryl-phthalide 81

2) Subst. 3-Aryl-3-tert.-alkylperoxy-phthalide 82

3) Thermischer Zerfall des 3-tert.-Butylperoxy-3-phenyl-phthalids 85

4) Kinetische Untersuchungen 87

5) Reaktion von 3-Chlor-3-phenyl-tetrachlor-phthalid mit tert.-Butylhydroperoxyd 91

C. 3-tert.-Alkylperoxy-3-alkyl-phthalide

1) Propiophenon-o-carbonsäure 92

2) 3-tert.-Butylperoxy-3-äthyl-phthalid 92

3) Thermischer Zerfall 94

4) Bestimmung der Aktivierungsparameter 96

5) Acetophenon-o-carbonsäure 100

6) 3-tert.-Amylperoxy-3-methyl-phthalid 100

7) 3-tert.-Butylperoxy-6.7-dimethoxy-phthalid 100

D. γ-tert.-Alkylperoxy-γ-lactone

1) Darstellung 101

2) Thermischer Zerfall 104

Seite

E. Subst. 3-Alkyloxy-3-tert.-butylperoxy-phthalide

Reaktion von Phthalsäure-methylester-chlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd 110

3-Alkyloxy-3-tert.-butylperoxy-tetrachlorphthalide

1) Darstellung 112

2) Thermischer Zerfall 113

Reaktion von Tetrahydrophthalsäure-methylester-chlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd 121

HET-säure-tert.-butylperoxyester 122

F. N-subst.-1-Keto-3-tert.-butylperoxy-3-phenyl-isoindole

1) Darstellung 124

2) Thermischer Zerfall 128

G. N-acylierte α-Aminocarbonsäure-tert.-butylperoxyester

α-Phthalimido- und α-Succinimido-percarbonsäure-tert.-butylester

1) Darstellung 131

2) Thermischer Zerfall 135

Reaktion von Glycyl-N-carbonsäureanhydrid mit tert.-Butylhydroperoxyd 142

H. Ergänzende Versuche 143

ZUSAMMENFASSUNG 150

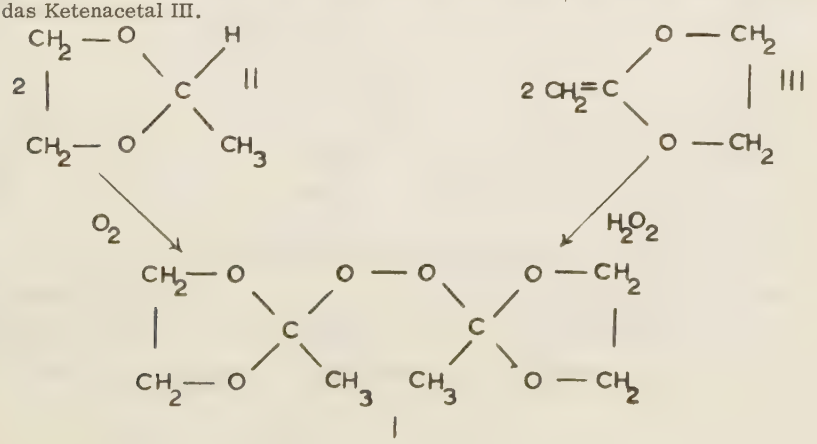
LITERATURVERZEICHNIS 152

I. THEORETISCHER TEIL

A. Darstellung und thermischer Zerfall substituierter 2-tert.-Alkylperoxy-2-alkyl-1.3-dioxolan-4-one

1. Einleitung und Problemstellung

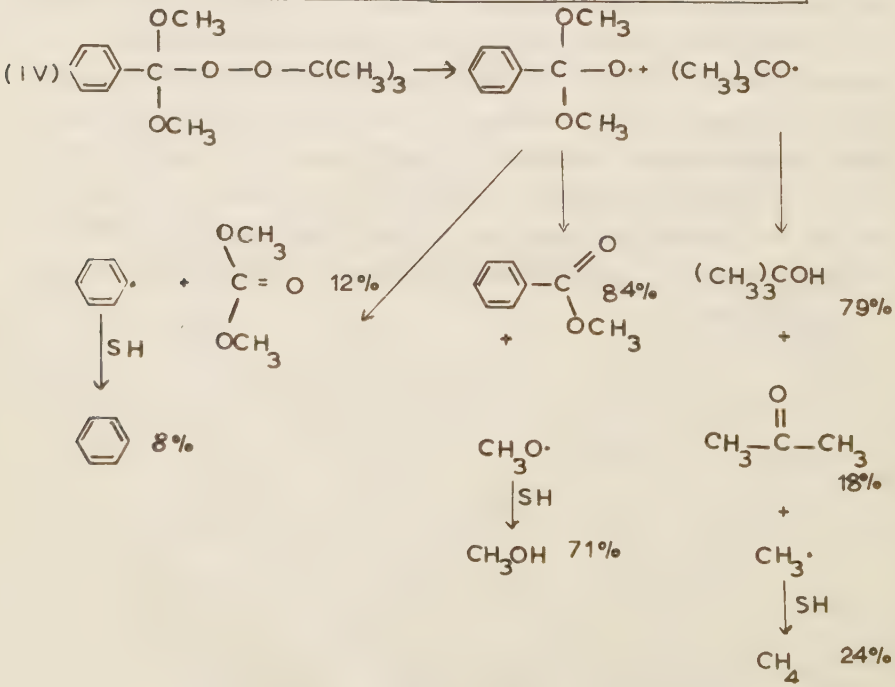
A. v. BAEYER und V. VILLIGER[1] stellten 1901 die ersten organischen Perester her und machten bereits auf den leichten Zerfall dieser Substanzklasse aufmerksam. Die Chemie der Perester erlebte jedoch erst in jüngster Zeit, ausgelöst durch die Pionierarbeiten von A. RIECHE, R. CRIEGEE, P. D. BARTLETT, M. S. KHARASCH und N. A. MILAS eine stürmische Entwicklung[2,3,4]; heute werden Perester als Radikalgeneratoren, Polymerisationsinitiatoren, Härtungskatalysatoren und als Zusätze zu Dieselölen in Labor und Technik verwendet. - Der homolytische Zerfall organischer Persäureester erfolgt bereits unterhalb 130°. Die Stabilisierung der entstehenden Acyloxyradikale oder, wenn radikalische Fragmentierung erfolgt[4], die der gebildeten Alkylradikale erhöht die Zerfallsneigung im Vergleich zu Dialkylperoxyden[4].
Zu den stabilsten Peroxyden rechnen cyclische Perorthoester. A. RIECHE und Mitarbeitern[5] gelang es, durch Umesterung von Orthoestern mit Alkylhydroperoxyden subst. Alkylperorthoester herzustellen. Zu analog gebauten Perorthoestern führte auch die Autoxydation von Acetalen. So beobachteten R. CRIEGEE und M. LEDERER[6] als erste die Bildung des Peroxyds I bei der Luftoxydation von Acetaldehy-äthylenacetal II. Die gleiche Verbindung erhielt RIECHE[7] später durch Addition von H_2O_2 an das Ketenacetal III.



Über Stabilität und Zersetzungsreaktionen derartiger Perorthoester ist jedoch nur wenig bekannt. S. J. LAPPORTE[8] zersetzte das von ihm synthetisierte α, α-Dimethoxy-α-tert.-butylperoxy-toluol (IV) sowie das α, α, α', α'-Tetramethoxy-α, α'-di(tert.-butylperoxy)-p-xylol (V) und das analog substituierte m-Isomere (VI) bei 150° in Cumol und ermittelte dabei folgende Halbwertszeiten:

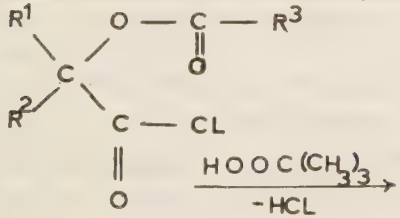
$R = C(OCH_3)_2\text{-}O\text{-}O\text{-}C(CH_3)_3$

	(IV)	22	Min. bei 150° in Cumol
	(V)	16.5	Min. bei 150° in Cumol
	(VI)	27	Min. bei 150° in Cumol
$(CH_3)_3C\text{-}OO\text{-}C(CH_3)_3$		55	Min. bei 150° in Benzol (extrapoliert)[9]
		4.4	Min. bei 150° in Chlorbenzol (extrapoliert)[8]



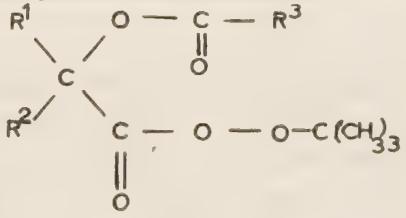
Die Stabilität entspricht also fast der des Di-tert.-butylperoxyds und übertrifft die des tert.-Butylperbenzoats weit. Da induzierter Zerfall nicht ausgeschlossen wurde, ist der Stabilitätsvergleich nur qualitativ berechtigt.
Die Hauptprodukte der Thermolyse von IV in Cumol leiten sich zwanglos von den primär gebildeten Alkoxyradikalen durch Radikalzerfall und H-Aufnahme aus dem Solvens ab, was auch durch die Isolierung von 71 % Dicumyl bestätigt wurde.

Bei der systematischen Untersuchung der besonders instabilen Persäureester, die in α-Stellung zur Carboxylgruppe Sauerstoff- oder Schwefelfunktionen tragen,[4,10,11,12] war beobachtet worden, daß aus α-Acetoxy-cyclohexancarbonsäurechlorid und tert.-Butylhydroperoxyd ein äußerst stabiles Peroxyd unbekannter Struktur entsteht. Die Untersuchung dieser neuen Verbindung bildete den Ausgangspunkt vorliegender Arbeit. Es stellte sich dabei bald heraus, daß allgemein aus α-Acyloxy-carbonsäurechloriden und Hydroperoxyden neben den normalen labilen Persäureestern[11] auch stabile isomere Peroxyde entstehen können.
Tropfte man α-Acetoxy-isobutyrylchlorid (VII $R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$) unter Rühren zu einer Mischung von tert.-Butylhydroperoxyd und Pyridin in Petroläther bei 0°, so erhielt man den erwarteten α-Acetoxy-isobuttersäure-tert.-butylperoxyester (VIII), dessen Konstitution sich durch Analysen und spektrale Daten sichern ließ[11].



VII

Ausbeute: 70 - 80 %



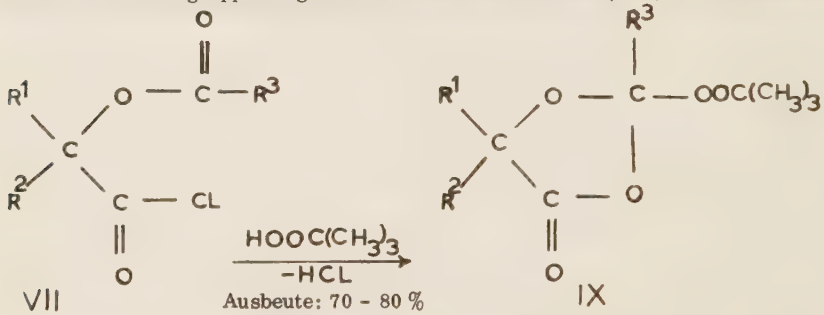
VIII

$R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$)

$O\text{-}CO\text{-}CH_3$: 1730 cm^{-1}, 7,96τ
$(C{=}O)\text{-}OO$: 1770 cm^{-1}

Setzte man dagegen unter denselben Reaktionsbedingungen α-Acetoxy-α-äthyl-butyrylchlorid (VII' $R^1 = R^2 = C_2H_5$, $R^3 = CH_3$) mit tert.-Butylhydroperoxyd um, so isolierte man ein Produkt, dessen C, H-Analyse zwar Formel VIII' entsprach, jedoch völlig von VIII' verschiedene spektrale Daten lieferte. Statt zweier C=O-Ban-

den im IR-Spektrum beobachtete man nur eine scharfe Absorption bei 1810 cm^{-1}. Derartig hohe C=O-Absorptionen sind in der Literatur bei niederen cyclischen Lactonen bekannt: ß-Propiolacton 1841 cm^{-1}, γ-Butyrolacton 1783 cm^{-1} (CCl_4)[13]. Im NMR-Spektrum war das Signal der Acetylfunktion so stark nach hohem Feld verschoben (8.33 τ), daß sich die chem. Umgebung der Methylgruppe ganz außerordentlich geändert haben mußte. Diese Daten stehen mit der Struktur eines 2-tert.-Butylperoxy-2-methyl-5.5-diäthyl-1.3-dioxolan-4-ons IX in Einklang. Rein formal greift also das nucleophile Hydroperoxyd an der Esterfunktion an, wobei unter Umwandlung zu einer Perorthoestergruppe Ringschluß mit der benachbarten (C=O)-Cl-Funktion erfolgt.

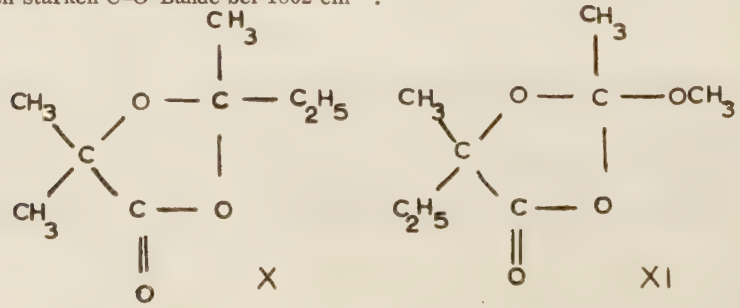


VII IX

($R^1 = R^2 = C_2H_5$, $R^3 = CH_3$)

C=O 1810 cm^{-1}, CH_3 8.33τ

Diese neuen Perorthoester wurden ferner durch Aktivsauerstoff- und Molekulargewichtsbestimmung gekennzeichnet. Ähnliche Ringschlußreaktionen wurden in der Literatur von E. E. BLAISE bei der Umsetzung von α-Acetoxy-isobutyrylchlorid (VII) mit Äthyl-zinkjodid beschrieben (X)[14]. A. R. MATTOCKS erhielt jüngst unabhängig bei der Reaktion von α-Acetoxy-α-methyl-butyrylchlorid mit Methanol und Triäthylamin als Base 2-Methoxy-2.5-dimethyl-5-äthyl-1.3-dioxolan-4-on XI[15] mit einer einzigen starken C=O-Bande bei 1802 cm^{-1}.



X XI

2. Konkurrierende Bildung von α-Acetoxy-persäureestern und 2-tert.-Alkylperoxy-1.3-dioxolan-4-onen

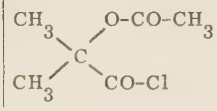
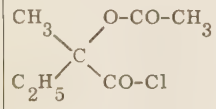
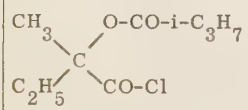
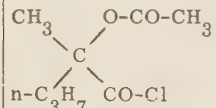
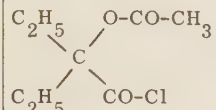
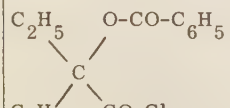
Unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen (Methode a, S. 50) wurde nun die Reaktion von tert.-Alkylhydroperoxyden mit verschiedenen α-Acyloxy-carbonsäurechloriden untersucht (vgl. Tabelle 1). Dabei konnte in Abhängigkeit von der Größe der Substituenten R^1, R^2 und R^3 ein ganz charakteristischer Gang in der Produktzusammensetzung beobachtet werden. Qualitativ konnte das Verhältnis von offenem Perester zu Dioxolanonperoxyd aus der Intensität der verschiedenen C=O-Banden und quantitativ durch Flächenvergleich der Protonen der Gruppe R^3 bestimmt werden[a]. Je größer die Reste R^1 und R^2 sind, um so leichter wird der Ring geschlossen; praktisch trat ab $R^1 = R^2 = C_2H_5$ schon vollständige Ringbildung ein. Durch die sperrigen Reste in α-Stellung zu der (C=O)-Cl-Funktion wird der Angriff des tert.-Butylhydroperoxyds hier so weit abgeschirmt, daß die intramolekulare Cyclisierung bevorzugt ist. Vergrößerung von R^3 hingegen drängt die Ringbildung zurück, der Angriff am Estercarbonyl-Kohlenstoff wird sterisch behindert. Der elektronische Einfluß der Estergruppe ist nur schwach; mit α-Methyl-α-p-methoxy-phenacetoxy-butyrylchlorid erhielt man 67 % Dioxolanonperoxyd (Methode a, S. 58), während man mit α-Methyl-α-p-chlorphenacetoxy-butyrylchlorid 55 % Dioxolanonperoxyd fand. Arbeitete man mit sperrigen Basen, z. B. 2.6-Lutidin oder Triäthylamin, so bekam man auch in den Beispielen, die mit Pyridin praktisch nur offene Perester geliefert hatten ($R^1 = CH_3$, $R^2 \geq CH_3$), cyclische Produkte. Das aus Säurechlorid und Base gebildete Salz, das in Petroläther als Niederschlag ausfällt, war nun an der Carbonylfunktion noch stärker abgeschirmt, so daß die Cyclisierung vorherrscht.

Mit der Base N-Äthyl-di-isopropylamin konnte man schließlich auch bei einem Säurechlorid VII' mit $R^1 = H$, $R^2 = C_6H_5$ und $R^3 = CH_3$ zu 67 % cyclisches Produkt neben offenem Isomeren gewinnen, während man bei analogen Säurechloriden mit einem α-Wasserstoffatom unter Verwendung von Pyridin, Triäthylamin oder 2.6-Lutidin ausschließlich offenkettigen Perester VIII erhalten hatte[11]. Jedoch waren nun die Absolutausbeuten schlecht (5 - 10 %) und es traten in zunehmendem Maße, evtl. infolge Ketenbildung, Sekundärreaktionen in den Vordergrund, die sich durch das allmähliche Verschwinden des Protons R^1 im NMR verfolgen ließen.

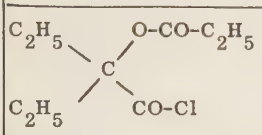
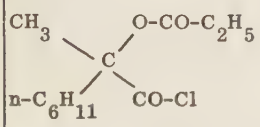
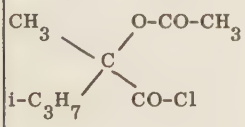
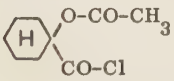
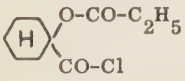
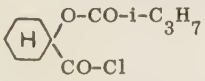
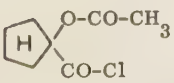
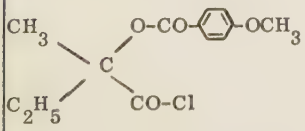
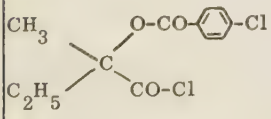
[a] s. S. 62

Die beschriebenen Dioxolanonperoxyde wurden in kinetisch kontrollierter Reaktion gebildet. Auch bei viertägigem Stehen bei Raumtemperatur ließ sich 2-tert.-Butylperoxy-2.5.5-trimethyl-1.3-dioxolan-4-on nicht mit einem Überschuß Pyridin, also unter den Bedingungen der Bildung der Perester VIII, zu dem entsprechenden offenkettigen Perester VIII isomerisieren.

Tabelle 1: Prozentualer Anteil an 2-tert.-Alkylperoxy-1.3-dioxolan-4-on IX im Gemisch VIII + IX bei der Umsetzung von α-Acyloxy-carbonsäurechloriden mit tert.-Butylhydroperoxyd unter Verwendung verschiedener Basen

	Pyridin	$N(C_2H_5)_3$	2.6-Lutidin
	0	97	100 [z]
	20	75	81
	26		91
	0	85	
	100		
	35		

[z] Unter Schotten-Baumann-Bedingungen trat Hydrolyse ein.

	Pyridin	$N(C_2H_5)_3$	2.6-Lutidin	NaOH
	73	81		
	0		85	
	81	100	100	
	72		100	100
	54			
	50			
				100
	67			
	56			

Prim., sek. und tert.-α-Acyloxy-carbonsäurechloride sind sehr reaktive Acylierungsmittel; die Perestersynthese unter den Bedingungen der Schotten-Baumann-Reaktion gelang bei Säurechloriden VII' ($R^1 = R^2 > CH_3$, $R^3 = CH_3$), lieferte jedoch rein cyclische Peroxyde neben Hydrolyseprodukten. Bei Verwendung von α-Acetoxy-isobutyrylchlorid konnten nur noch Hydrolyseprodukte festgestellt werden (s. Tab. 1).

Noch erstaunlicher verliefen die Acylierungen von Hydroperoxyden in Methylenchlorid ohne Basenzusatz unter Einleiten von Stickstoff zur Entfernung von HCl (Methode h)[z]. Nicht nur α-Acetoxy-α-methyl-butyrylchlorid (VII' $R^1 = CH_3$, $R^2 = C_2H_5$, $R^3 = CH_3$) lieferte hierbei ausschließlich Dioxolanonperoxyd IX ($R^1 = CH_3$, $R^2 = C_2H_5$, $R^3 = CH_3$), sondern auch O-Acetyl-milchsäurechlorid (VII' $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$, $R^3 = CH_3$) und O-Acetyl-glykolsäurechlorid (VII' $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = CH_3$). Säurechloride VII', die in α-Stellung Wasserstoffatome tragen ($R^1 = H$), lieferten mit Pyridin oder 2.6-Lutidin immer offene Perester VIII[11]. Dies erklärte auch den Befund, daß der Anteil an cyclischem Peroxyd anstieg, als man Säurechlorid und Pyridin gleichzeitig zu Hydroperoxyd eintropfte (Methode c)[y]. Im Reaktionsmedium befindet sich jetzt nicht ein Pyridin-Überschuß und Säurechlorid und Acylpyridiniumsalz konkurrieren daher gemeinsam als Acylierungsmittel. Ersteres bildet IX. Bei dieser Arbeitsweise entstanden aus α-Acetoxy-isobutyrylchlorid (VII $R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$) 20 %, aus α-Acetoxy-α-methyl-butyrylchlorid 88 % Peroxyd IX (Vergleichswerte in Tab. 1).

3. Diskussion der Ergebnisse

Eine Deutung der Ergebnisse ist durch die Problematik der Ring-Kettentautomerie[16], der Nachbargruppenbeteiligung[17] und der ambidenten Kationen vorgezeichnet. Die Untersuchung des Reaktionsmechanismus der konkurrierenden Acylierungen war nicht Ziel vorliegender Arbeit, die präparativen Ergebnisse erlauben aber eine qualitative Interpretation. Fassen wir daher kurz die wesentlichen Resultate zusammen.

1) Ohne Basenzusatz acylieren α-Acyloxy-carbonsäurechloride VII tert.-Butylhydroperoxyd unter Nachbargruppenbeteiligung zu 2-tert.-Butylperoxy-1.3-dioxolan-4-onen IX.

---

z s. S. 53
y s. S. 52

2) α-Acyloxy-carbonsäurechloride VII, die in α-Stellung noch ein Wasserstoffatom haben (R^1 = H), acylieren tert.-Butylhydroperoxyd unter Baseneinwirkung zu normalen Perestern VIII.

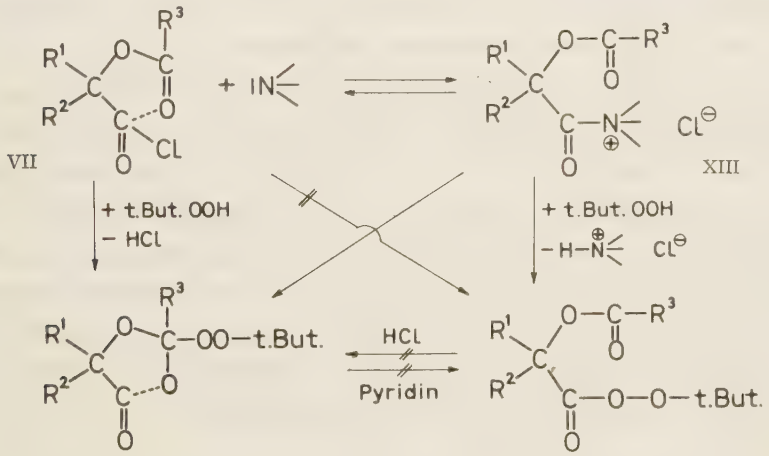
3) Befindet sich in α-Stellung von VII kein Wasserstoff, so können Gemische von VIII und IX entstehen. Die Ausbeute an cyclischem Peroxyd steigt, wenn

a) R^1 und R^2 große Reste sind

b) R^3 ein möglichst kleiner Alkylrest ist

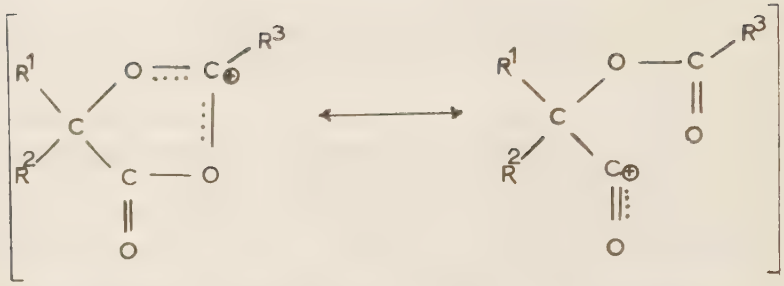
c) sperrige Basen wie Triäthylamin, 2.6-Lutidin oder die Hünig'sche Base statt Pyridin verwendet werden.

4) Elektronenanziehende oder -abstoßende Gruppen in R^3 beeinflussen die konkurrierenden Reaktionen wenig.



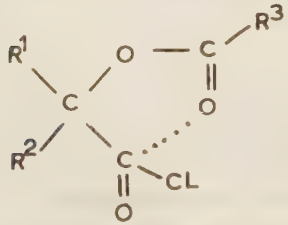
VII XIII IX VIII

Unter den Bedingungen, bei denen das Säurechlorid selbst Acylierungsmittel ist (Schotten-Baumann-Reaktion in Tab. 1 und Acylierungen nach Methode h) erhält man immer Dioxolanonperoxyd IX. Es könnte sich um eine S_N1-Reaktion handeln, da das ambidente Carbonium-oxoniumion gut stabilisiert ist und bevorzugt am C-Atom 2 angegriffen werden sollte.

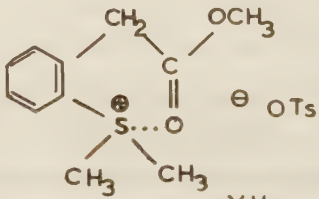


Im NMR-Spektrum des α-Acetoxy-isobutyrylchlorids erscheint das Signal der Methylgruppe R^3 zwischen -40 und + 60° in $CDCl_3$ und CCl_4 bei 7.90τ, das IR-Spektrum enthält 2 Carbonylbanden bei 1800 cm^{-1} und 1740 cm^{-1}, die der Säurechlorid- und der Esterfunktion zuzuordnen sind. Auch bei der Aufnahme des NMR-Spektrums in flüssigem SO_2 ändert sich die Lage des Methylsignals R^3 nicht. Das Säurechlorid besitzt demnach mit Sicherheit die offenkettige Struktur VII'.

Es ist aber auch möglich, daß die Säurechloridgruppe durch einen Feldeffekt oder eine partielle Bindung den elektrophilen Charakter der Estercarbonylgruppe (VII'') erhöht und dabei selbst "solvatisiert" wird. Hierdurch wird ein nucleophiler Angriff des Hydroperoxyds an der Estergruppe schon unter den ungewöhnlich milden Bedingungen dieser Umsetzungen (CH_2Cl_2, 0°) möglich. Ähnlich deuteten jüngst J. CASANOVA et al.[18] die raschere Esterverseifung des Methyl-2-dimethylsulfonium-phenylacetat-p-toluolsulfonats XII im Vergleich zu dem p-Isomeren. Sie bevorzugten als Erklärung einen elektrostatischen Feldeffekt, da die Spektren keinen Hinweis auf eine Bindung zwischen Schwefel und Sauerstoff gaben.



VII''



XII

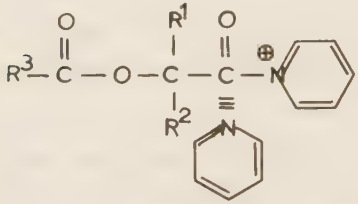
Schließlich war noch zu prüfen, ob IX nicht unter Säureeinwirkung thermodynamisch kontrolliert aus VIII entsteht. Die Ergebnisse der Schotten-Baumann-Reaktion (s. Tab. 1) und der erhöhte Anteil an IX bei gleichzeitigem Eintropfen von Pyridin und Säurechlorid zu Hydroperoxyd (Methode c) sprechen dagegen, da unter diesen Bedingungen kein nennenswerter HCl-Überschuß vorliegt. Als wir offenkettigen Perester VIII(R^1 = R^2 = R^3 = CH_3) in CH_2Cl_2 5 Stdn. mit trockenem HCl bei 0° behandelten, konnte keine Isomerisierung beobachtet werden. Die Tatsache, daß α-Acyloxy-carbonsäurechloride nicht cyclisiert sind, spricht dafür, daß 2-Chlor-2.5.5-trialkyl-1.3-dioxolan-4-one thermodynamisch weniger stabil sind. Daher darf man annehmen, daß auch α-Acyloxy-percarbonsäureester thermodynamisch stabiler sind als 2-tert.-Alkylperoxy-2.5.5-trialkyl-1.3-dioxolan-4-one.

Die Steigerung des Anteils an cyclischem Peroxyd durch Vergrößerung der Reste R^1 und R^2 erinnert zwar an den geminalen Dialkyleffekt von Ingold und Thorpe. Die heute bevorzugte konformative Deutung[19] ist aber in unserem Beispiel kaum angebracht, da 2 Sauerstoffatome im Ring enthalten sind. Wahrscheinlicher ist die Desaktivierung der Acylreaktivität durch die Reste R^1 und R^2, da sich diese in Neopentylstellung befinden.

Fügt man zu dem Säurechlorid eine tert.-Base, so bildet sich in exothermer Reaktion ein Acylammoniumsalz XIII. In dem NMR-Spektrum des α-Acetoxy-isobutyryl-pyridiniumchlorids und des entsprechenden α-Acetoxy-isobutyryl-2.6-lutidiniumchlorids war die Intensität des Methylsignals von R^3 bei 7.90 τ nur wenig geschwächt (10 - 30 %). Ein cyclisches Salz ist daher höchstens in geringem Anteil im Gleichgewicht vorhanden. Ein Methylsignal bei 8.35 τ war auch nur in geringer Intensität diagnostizierbar.
Das IR-Spektrum des α-Acetoxy-isobutyryl-2.6-lutidiniumsalzes enthielt allerdings nur die erwarteten 2 Carbonylbanden bei 1735 cm^{-1} und 1813 cm^{-1}. Die Tatsache, daß aus dem Säurechlorid und Hydroperoxyd nur cyclisches Peroxyd IX, mit tert.-Basen aber hauptsächlich offenkettiges Ammoniumsalz XIII entsteht, ist wohl dadurch zu deuten, daß letzteres reversibel gebildet wird.

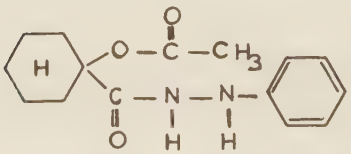
Die ausschließliche Bildung offenkettiger Perester aus α-Acyloxy-carbonsäurechloriden, die in α-Stellung noch Wasserstoff tragen (R^1 = H) kommt evtl. durch

primäre Ketenbildung zustande und kann daher ohne weiteres experimentelles Material nicht diskutiert werden. Erstaunlich ist aber die bevorzugte, in einigen Fällen sogar ausschließliche Isolierung des offenkettigen Peresters bei Verwendung von Pyridin als Base. Es ist möglich, daß die Carbonylgruppe des Pyridiniumsalzes durch ein weiteres Pyridinmolekül solvatisiert ist und dadurch nicht mit der benachbarten Esterfunktion in Wechselwirkung tritt, so daß Nachbargruppenbeteiligung unterbleibt.



Der Angriff des Hydroperoxyds kann dann nur an der Acylpyridiniumgruppierung erfolgen, es entsteht VIII. Diese Substitution in "Neopentylstellung" wird durch große Reste R^1 und R^2 gehemmt, durch sperrige Basen wird Triäthylamin und 2.6-Lutidin völlig verhindert. Es ist auch kaum vorstellbar, daß zwei Moleküle dieser sperrigen Basen mit der Carbonylgruppe in Wechselwirkung treten können, so daß eher wieder an eine Aktivierung der Estergruppe gedacht werden kann. Man kann verstehen, daß unter diesen Bedingungen die Nachbargruppenbeteiligung an Bedeutung gewinnt, da intramolekulare Substitutionen in Neopentylstellung nicht der sterischen Hinderung unterliegen und durch die Abdissoziation der sperrigen Base sogar eher gefördert werden.

Die weitere Klärung des Mechanismus ist ohne kinetische Messungen und Heranziehung anderer nucleophiler Reaktionspartner nicht möglich. Phenylhydrazin reagierte in Anwesenheit von 2.6-Lutidin mit α-Acetoxy-cyclohexancarbonsäurechlorid zu dem offenkettigen acylierten Hydrazid XIV, so daß es nicht gelingt, auf diesem Wege Dioxolanonyl-aryl-azoverbindungen zu gewinnen.



σ O-CO-CH_3: 1745 cm^{-1}

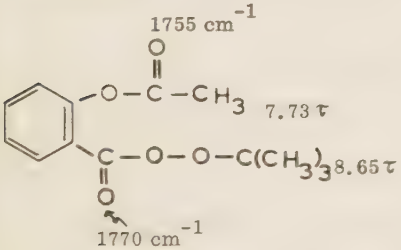
σ' CO-NH : 1655 cm^{-1}

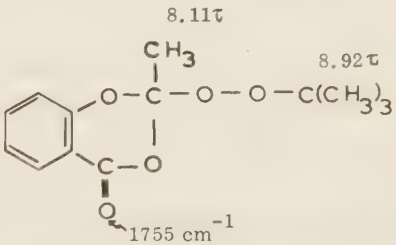
XIV

Da die cyclischen Dioxolanonperoxyde thermisch ungewöhnlich stabil sind (s. Abschnitt 4) und als Hochtemperaturinitiatoren in Frage kommen, haben wir auch Acylierungen von tert.-Amylhydroperoxyd und 2.5-Dimethylhexan-2.5-dihydroperoxyd in 80 - 90 % Ausbeute durchgeführt.

Schließlich wurde noch versucht, ein Säurechlorid, das eine Acetoxyfunktion in 2-Stellung trägt, mit tert.-Butylhydroperoxyd umzusetzen. Mit Pyridin als Base lieferte Acetylsalicylsäurechlorid nur offenen Perester, bei Verwendung von 2.6-Lutidin wurden etwa 8 % cyclisches Produkt neben normalem Perester gebildet.

Arbeitete man jedoch ohne Basenzusatz unter Einleiten von Stickstoff zur Entfernung des Chlorwasserstoffs (Methode h), so erhielt man zu 100 % cyclisches Peroxyd. Dieses läßt sich durch die Anwesenheit einer einzigen C = O-Bande bei 1755 cm^{-1} sowie die nach höherem Feld verschobenen Methyl- und tert.-Butylprotonen charakterisieren:





4. Zerfallskinetik und Produktanalyse substituierter 2-tert.-Butylperoxy-1.3-dioxolan-4-one

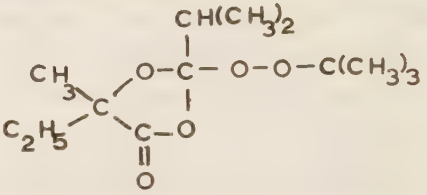
Da die Thermolyse der Dioxolanonperoxyde IX erst oberhalb 150° und ohne Decarboxylierung erfolgte, strebten wir eine titrimetrische Methode zur Bestimmung der Zerfallskonstanten an. In der Literatur wird berichtet, daß es bisher nicht gelungen ist, Perorthoester jodometrisch zu analysieren[8]. Nach systematischen Versuchen gelang es aber durch Verwendung heißer, HCl- und Eisessig haltiger, Isopropanol-KJ-Lösungen ein quantitatives Titrationsverfahren auszuarbeiten. Die Halbwertszeit von 366 Min. bei 150° in Dekalin für 2-tert.-Butylperoxy-5-methyl-5-äthyl-2-isopropyl-1.3-dioxolan-4-on zeigt, daß dieses Peroxyd wesentlich stabiler ist als Di-

tert.-butylperoxyd (s. S. 2) und die von LAPPORTE[8] untersuchten Perorthoester.

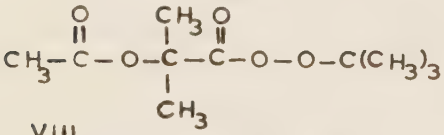
	150°	180.5°
$t_{1/2}$	366 Min.	21.5 Min.

ΔH^{+} = 34.8 ± 0.6 kcal/Mol

ΔS^{+} = 2 ± 1.5 Clausius



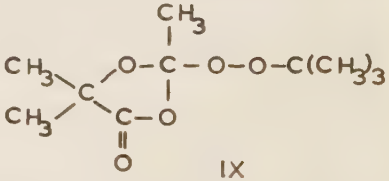
Besonders auffallend ist der Stabilitätsunterschied der Peroxyde VIII und IX. Der Zerfall von VIII stellt eine homolytische Fragmentierung dar[4,11]; in IX ist die Peroxydbindung offenbar wegen des starken Elektronenzugs des Dioxolanonesters besonders fest[20].



VIII

($R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$)

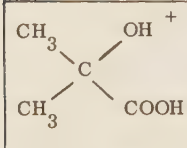
$t_{1/2}$ = 27.3 Sek. bei 120°

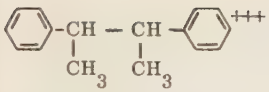


IX

$t_{1/2}$ = 102 Stdn. bei 120° in Äthylbenzol

Tabelle 2: Zerfallsprodukte des 2-tert.-Butylperoxy-2.5.5-trimethyl-1.3-dioxolan-4-ons in Dekalin bei 185° in Mol/Mol Peroxyd

	0.88
CH_3-COOH $^{+}$	0.45
H-COOH $^{+}$	0.07
CO_2	0.15 (0.18) $^{++}$
$(CH_3)_3C$-OH	0.73
CH_3-CO-CH_3	0.31
CH_4	0.47



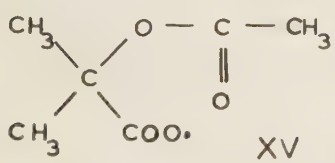
0.38

+ nach Verseifung

++ in o-Dichlorbenzol

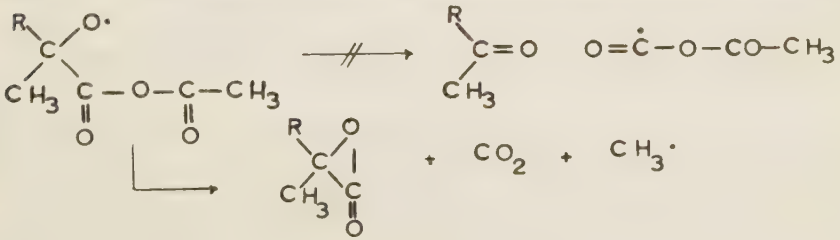
+++ in Äthylbenzol

Aufschluß über den Zerfallsmechanismus des 2-tert.-Butylperoxy-2.5.5-trimethyl-1.3-dioxolan-4-ons IX ($R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$) geben die Zerfallsprodukte (Tab. 2). Die Bildung von 0.38 Mol 2.3-Diphenylbutan pro Mol Peroxyd in Äthylbenzol zeigt eindeutig, daß radikalische Zersetzung eintritt und primär 2 Oxyradikale entstehen (Schema 1). Das tert.-Butyloxyradikal wurde quantitativ als tert.-Butanol (73 %) und Aceton (31 %) erfaßt. 0.31 Mol Methan pro Mol Peroxyd dürften aus dem abgespaltenen Methylradikal entstanden sein. Das Gegenradikal mit Dioxolanonstruktur kann einerseits Wasserstoff aus dem Solvens aufnehmen (A) oder drei verschiedene Zerfallsreaktionen (B, C, D) eingehen, von denen allerdings Weg C ausgeschlossen werden kann. Der Radikalzerfall zu Radikal XV nach Weg C müßte zur Bildung von

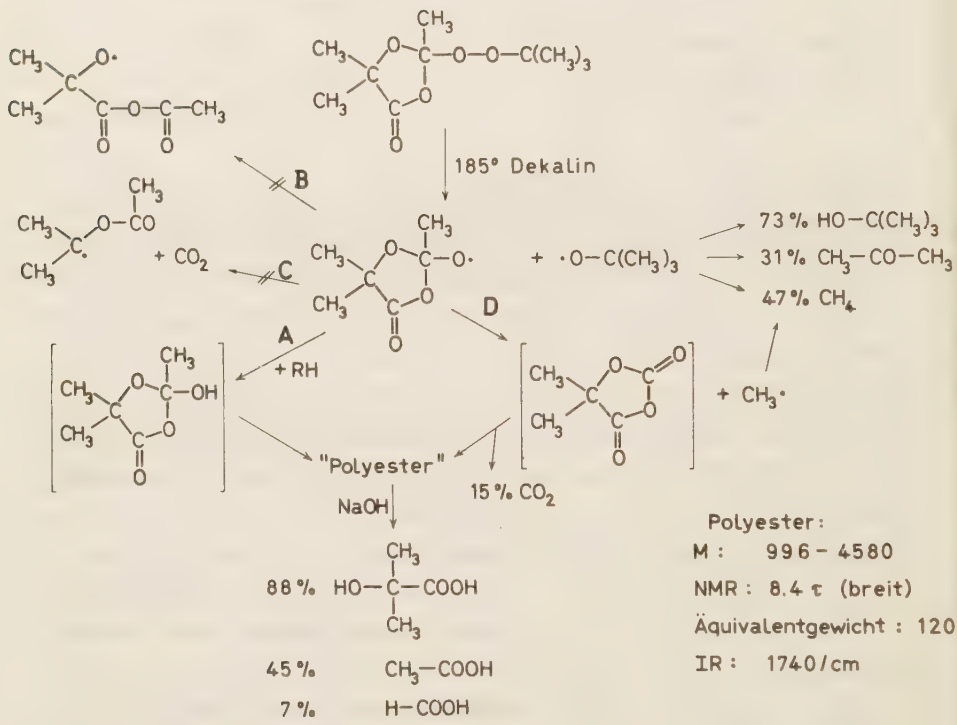


XV

CO_2 und Isopropylacetat oder Isopropenylacetat führen, da diese Produkte in hoher Ausbeute bei der homolytischen Fragmentierung des offenkettigen Peresters VIII ($R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$) entstehen[11], hier aber gaschromatographisch nicht nachweisbar waren. Auch Weg B ist wenig attraktiv, da man dann eine weitere Fragmentierung in Aceton und ein relativ stabiles Acylradikal erwarten müßte.



Schema 1: Zerfall des 2-tert.-Butylperoxy-2.5.5-Trimethyl-1.3-dioxolan-4-ons bei 185° in Dekalin



Bei der Thermolyse des 2-tert.-Butylperoxy-2-methyl-5.5-pentamethylen-1.3-dioxolan-4-ons war jedoch Cyclohexanon nicht nachweisbar. Es ist allerdings möglich, daß α-Lactonbildung unter Freisetzung eines Acetoxyradikals eintritt, das dann weiter in CO_2 und ein Methylradikal zerfällt. Dieser Weg kann höchstens für 15 % des Zerfalls verantwortlich sein (15 % CO_2-Ausbeute). Wenn aus den Methylradikalen 15 % Methan gebildet werden, so wird die Gesamtausbeute von 47 % erklärbar. Für das Auftreten eines α-Lactons spricht die Isolierung eines Polyesters unbekannter Struktur in hoher Ausbeute (M = 1 000 - 4 500; NMR: 8.4τ (breit); IR: 1740 cm^{-1}; Äquivalentgewicht: 120)[21], aus dem nach Verseifung 88 % α-Hydroxy-isobuttersäure, 45 % Essigsäure und 7 % Ameisensäure isoliert werden konnten. An der Polyesterbildung muß demnach auch das 2-Hydroxy-2.5.5-trimethyl-1.3-dioxolan-4-on

(Tautomeres der α-Hydroxy-isobuttersäure) beteiligt sein. Statt α-Lactonbildung über Weg B kann aber auch direkt 15 % Radikalzerfall D eintreten mit anschließender Decarboxylierung des cyclischen Kohlensäureesteranhydrids.

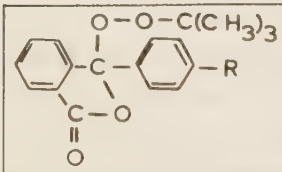
B. Darstellung und Reaktionen substituierter 3-tert.-Alkylperoxy-3-aryl-phthalide

Seit H. WEGSCHEIDERS Entdeckung zweier isomerer Ester der Opiansäure[22] im Jahre 1892 hat man eine Vielzahl von Säuren gefunden, die auf Grund einer benachbarten γ-Ketogruppe leicht Ring-Ketten-Tautomerie eingehen können[16]. Zu den bekanntesten Vertretern gehören die o-Acyl-benzoesäuren, und hier ist wieder die o-Benzoylbenzoesäure am eingehendsten untersucht worden[16]. M. S. NEWMAN veresterte substituierte o-Benzoylbenzoesäuren nach der Methode von Fischer (CH_3OH/HCl) und erhielt so Aussagen über kinetisch oder thermodynamisch gebildete Produkte. Er deutete seine Ergebnisse auf Grund verschiedener Veresterungsmechanismen und einem fein ausgeprägten Gegeneinanderwirken von sterischen[23a] und Resonanzeffekten[23b].
Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ähnlich der Bildung von Dioxolanonperoxyden durch Nachbargruppenbeteiligung des Estercarbonyls aus γ-Ketosäuren bzw. deren Chloriden Peracetale zu erhalten. Diese ließen analog den unter A beschriebenen Dioxolanonperoxyden eine große thermische Stabilität im Vergleich zu den entsprechenden offenen Isomeren erwarten.
Wegen der für Perester zu hohen Temperaturen bei Fischer-Veresterung wurde die Herstellung über die Säurechloride gewählt. o-Aroyl-benzoesäurechloride ließen sich leicht aus den entsprechenden o-Aroyl-benzoesäuren mit Hilfe verschiedener Chlorierungsagentien gewinnen[24] und waren immer cyclisch. Der Ringschluß ließ sich mittels der IR-Spektren durch das Fehlen der Arylketon-Bande bei 1680 cm^{-1} und die starke CO-Absorption bei 1780 cm^{-1} nachweisen. Zu dem gleichen Schluß kamen jüngst NEWMAN et al.[25].
Diese Säurechloride wurden mit tert.-Butylhydroperoxyd in einem polaren organischen Lösungsmittel, meist CH_2Cl_2, unter Verwendung verschiedener Basen z. B. Pyridin oder 2.6-Lutidin umgesetzt und lieferten reine cyclische Lactonperoxyde, die sich durch eine einzige scharfe C=O-Bande bei 1780 cm^{-1} auszeichneten. Zur Darstellung größerer Mengen Phthalidperoxyd wurden die Acylierungen unter Schotten-Baumann-

Bedingungen in einem Zweiphasensystem durchgeführt.

Die in den NMR-Spektren von LANSBURY und BIERON[26] zuerst gefundenen unterschiedlichen Signale cyclischer und normaler Ester ließen sich hier, bei Verwendung von tert.-Butylperoxyd nicht nachweisen, da die Protonen über 4 Atome hinweg offenbar nur wenig auf elektronische Veränderungen ansprechen[a]. Ein weiteres Ringschlußkriterium war jedoch die Stabilität der dargestellten Lactonperoxyde (Tab. 3), deren Zerfallsgeschwindigkeit 5 bis 6 mal geringer als die des tert.-Butylperbenzoats ist.

Tabelle 3: Halbwertszeiten subst. 3-Aryl-3-tert.-butylperoxy-phthalide bei 149° in Äthylbenzol

	R = H	27.8 Min.	149.0°
	R = Cl	24.2 Min.	148.9°
	R = CH_3	19.0 Min.	149.0°
tert.-Butylperbenzoat+		4.4 Min.	150°

+ in Chlorbenzol (extrapoliert)[8]

Die Substituenten beschleunigten den Zerfall nur geringfügig.

Bei einem größeren Ansatz (500 mMol) im Zweiphasensystem konnten nach dem Chromatographieren in der letzten Fraktion etwa 30 % offener Perester neben Lactonperoxyd nachgewiesen werden. Die Identifizierung erfolgte durch das IR-Spektrum: (CCl_4) C=O-Lacton 1780 cm^{-1} (100 % D)[b], C=O-OO 1760 cm^{-1} (57 % D), C=O-Keton 1675 cm^{-1} (57 % D).

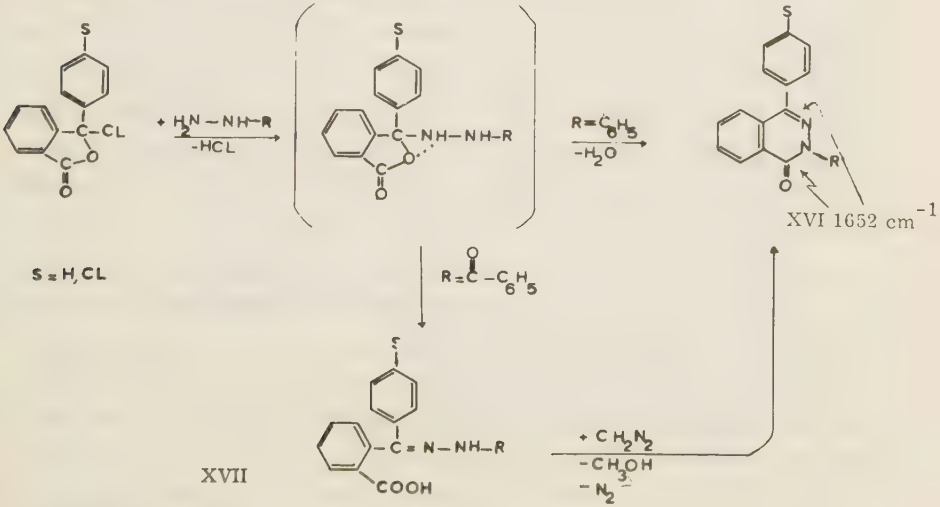
Führte man die direkte Veresterung von o-Benzoyl-benzoesäure mit tert.-Butylhydroperoxyd und 70-proz. Schwefelsäure in CH_2Cl_2 bei 0° durch, so erhielt man nach 6 Stdn. Rühren etwa 20 % offenen Perester neben 80 % Lactonperoxyd. Arbeitete man jedoch bei 43°, so erhöhte sich (bei insgesamt nur 14 % Ausbeute) der Anteil des offenen Isomeren auf 40 %. Diese Ergebnisse schließen sich den Angaben der Literatur an. M. S. NEWMAN[23b] erhielt bei der Veresterung von o-Benzoyl-benzoesäure mit methanolischer Salzsäure nach 15 Min. bei 55° kinetisch kontrolliert 51 % normalen neben 49 % pseudo-Ester.

[a] s. aber S. 29 und 30

[b] Im folgenden werden die Durchlässigkeiten immer durch ihre relative Intensität charakterisiert. Die Intensität der stärksten C=O-Bande wird mit 100 % D angegeben.

Schwieriger gestaltete sich jedoch die Umsetzung von o-Benzoyl-tetrachlorbenzoesäurechlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd. Während in organischem Medium unter Verwendung von Pyridin als Base keine Reaktion festgestellt werden konnte, lieferte das Arbeiten unter Schotten-Baumann-Bedingungen in einem Zweiphasensystem bei 50° ein Produkt, das nach dem IR-Spektrum etwa gleiche Teile cyclischen und offenen Perester enthielt. P. R. JONES[27] erhielt bei der Veresterung in siedendem Methanol ein Gemisch aus 83 % normalem und 17 % pesudo-Ester.[a]

Damit läßt sich auch hier in einem verhältnismäßig engen Temperaturbereich eine starke Änderung in der Produktzusammensetzung von rein kinetischer Kontrolle bis zu überwiegend thermodynamischer Kontrolle feststellen. Die Erklärung ist in dem Verlust an Resonanzstabilisierung beim Übergang vom normalen zu dem cyclischen Ester zu sehen, die für die Bildung des cyclischen Isomeren ungünstig ist.
Führte man die Umsetzung von o-Aroyl-benzoesäurechloriden mit dem stärker basischen Phenylhydrazin durch, so wurde der Lactonring gesprengt und man erhielt auch im Falle des 3-Chlor-3-p-chlorphenyl-phthalids nur ein subst. Phthalazin[28] XVI. Bei der Umsetzung des weniger basischen Benzoylhydrazins unterblieb zwar die Phthalazinbildung, es trat aber Tautomerisierung zur Carbonsäure XVII ein. Bei dem Versuch einer Veresterung mit Diazomethan wurde das gebildete Hydrazon wieder zu einem subst. Phthalazin ringgeschlossen.



[a] bestimmt durch NMR-Analyse

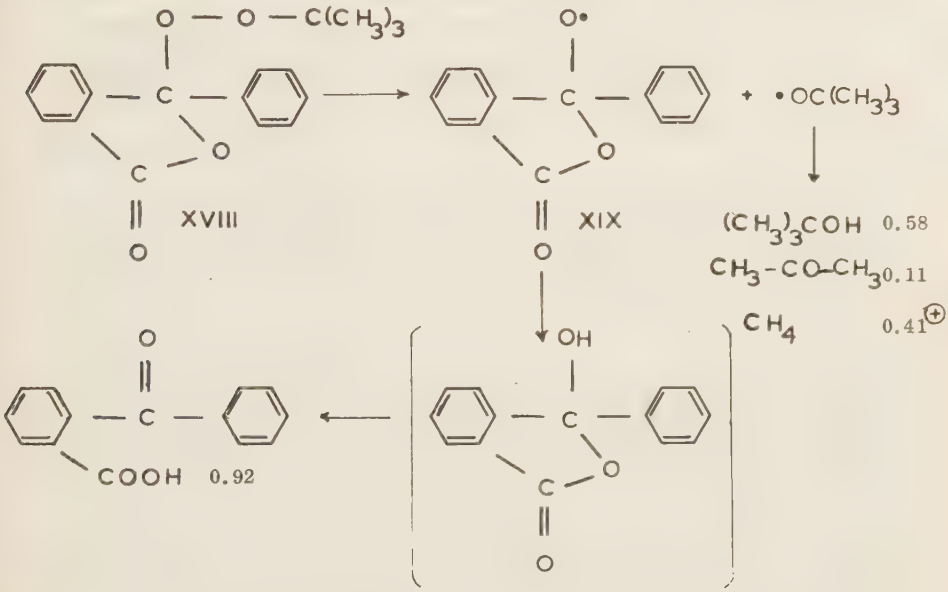
Während für die direkte Veresterung der o-Benzoyl-benzoesäure mehrere Mechanismen möglich sind[23], erfolgte bei dem Säurechlorid der Angriff immer am C-Atom 3. Im Falle eines Hydroperoxydangriffs an der C=O-Funktion müßte man offene Perester finden und bei der Reaktion mit subst. Hydrazinen würde man Hydrazide erwarten.

Die erhebliche thermische Stabilität, die fast die des Di-tert.-butylperoxyds erreichte, machte Phthalidperoxyde für Hochtemperaturpolymerisationen geeignet und so wurde auch ein 3-tert.-Amylperoxy-3-phenyl-phthalid in fast 80 proz. Ausbeute hergestellt.

Thermischer Zerfall

Als Generatoren für o-Benzoyl-phenylradikale kommen der thermische Zerfall von Peroxyden bzw. die Elektrolyse der o-Benzoylbenzoesäure in Betracht. Versuche von DE TAR und CHU[29] ein derartiges Peroxyd zu synthetisieren, scheiterten jedoch. Bei der Elektrolyse von o-Benzoyl-benzoesäure in Methanol (mit 0.1 Mol $NaOCH_3$) bei 20 - 30° erhielten P. J. BUNYAN und D. H. HEY[30] 3-Arylphthalid und Aryl-methylphthalate; demgegenüber entstanden bei der Elektrolyse in Pyridin/Methanol bei 93° CO_2, Fluorenon und Fluoren-9-ol, Produkte, die sich durch intramolekulare Cyclisierung von o-Benzoyl-phenyl-radikalen bildeten.
Diese Cyclisierungsprodukte ließen sich beim Zerfall des Lactonperoxyds XVIII nicht nachweisen; im Einklang damit stand das fast vollständige Fehlen von CO_2 (CO_2 und CO $\sim$ 2 %, s. Schema 2). Stattdessen erhielt man in 92 % Ausbeute aus einer kaum verfärbten Reaktionslösung o-Benzoyl-benzoesäure. Diese kann nicht aus o-Benzoyl-benzoyloxyradikalen entstanden sein, da dieses Radikal bei der hohen Thermolysetemperatur hätte decarboxylieren müssen. Es ist wahrscheinlicher, daß ein Oxyradikal XIX entsteht und dem Solvens rasch ein Wasserstoffatom entreißt. Die entstehende pseudo-o-Benzoyl-benzoesäure tautomerisiert. Ihre titrimetrische Bestimmung in Proben der Reaktionslösung eignete sich zur Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit des Peroxyds. Gleichzeitig vermochte diese Zerfallsart auch die hohe thermische Stabilität der Lactonperoxyde zu erklären, da primär zwei Alkoxyradikale aber kein mesomeriestabilisiertes Benzoyloxyradikal entstehen.[4]

Schema 2: Zerfallsprodukte des 3-tert.-Butylperoxy-3-aryl-phthalids in Äthylbenzol bei 150° in Mol/Mol Peroxyd



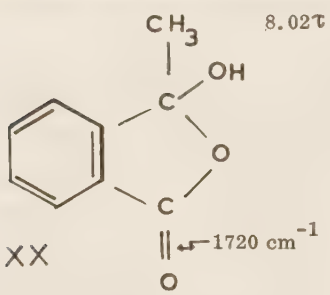
Das tert.-Butyloxyradikal zersetzte sich zu 58 % in tert.-Butanol und zu 11 % in Aceton; daneben entstanden etwa 41 % Methan, vermischt mit wenig Isobutylen. Warum die Acetonausbeute hinter der des Methans zurückbleibt, wurde nicht geklärt. Insgesamt zersetzte sich das Lactonperoxyd in einem hohen Maß radikalisch, wie die Isolierung von 64 % 2.3-Diphenylbutan, das aus Radikalen des Solvens entstand, zeigte.

C. 3-tert.-Alkylperoxy-3-alkyl-phthalide

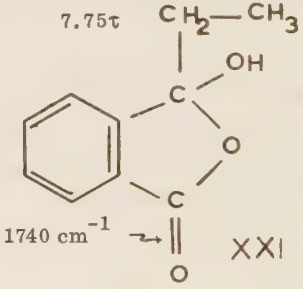
1) Synthese

Die geglückte Darstellung von 3-tert.-Alkylperoxy-3-aryl-phthaliden aus o-Aroylbenzoesäurechloriden sollte nun auch auf aliphatische o-Acyl-benzoesäuren übertragen werden. Acetophenon-(XX) und Propiophenon-o-carbonsäure (XXI) wurden dargestellt; ihre Spektren besitzen nur eine Carbonylbande bei 1720 bzw. 1740 cm^{-1} und eine OH-

Bande bei 3300 cm^{-1}, was für das Vorliegen der cyclischen Pseudosäure-Struktur spricht. Dies bestätigen auch die NMR-Signale der aliphatischen Seitenkette.



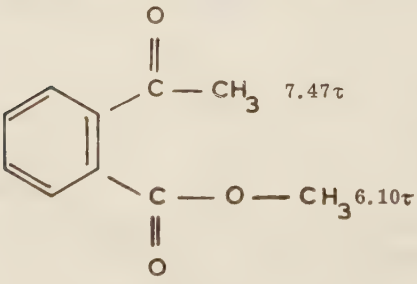
XX

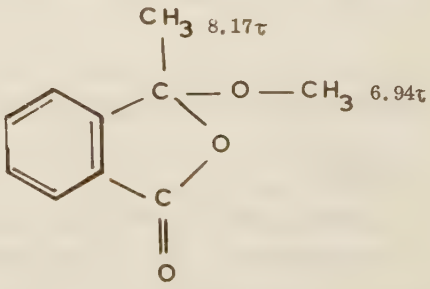


XXI

Ähnliche Beobachtungen wurden jüngst von P. R. JONES et al.[27] am Beispiel der Acetophenon-o-carbonsäure gemacht. Bei der Fischer-Veresterung dieser Säure nimmt bei Verlängerung der Reaktionszeit der Anteil an pseudo-Ester zu (thermodynamische Kontrolle), während o-Benzoyl-benzoesäure bevorzugt normalen Ester bildet.

Die Säure XX und XXI konnten leicht mit tert.-Butyl- oder tert.-Amylhydroperoxyd und 70 proz. Schwefelsäure (3 Stdn. Rühren bei Raumtemperatur, 20 Min. bei 50°) in 50 - 75 % Ausbeute zu Phthalidperoxyden verestert werden[a]. Die so gewonnenen 3-tert.-Alkylperoxy-3-alkyl-phthalide sind immer zu 100 % cyclisch, wie sich durch die Anwesenheit einer einzigen C=O-Bande bei 1775 cm^{-1} und das nach hohem Feld verschobene Methyl- bzw. Methylen-Signal zeigen läßt (8,22 τ bzw. 7.80 - 8,1τ). Für die beiden möglichen Methylester der Acetophenon-o-carbonsäure gibt JONES[27] folgende τ -Werte an:





[a] Die Herstellung über die Säurechloride gelang nicht

Während der Übergang von der normalen in die Pseudoform bei o-Benzoyl-benzoesäurederivaten mit einem Verlust an Mesomerieenergie verbunden ist, trifft dies bei Acetophenon- und Propiophenon-o-carbonsäure weniger oder nicht zu. Das erklärt, warum letztere thermodynamisch kontrolliert cyclische Ester und Perester bilden.

2) Thermischer Zerfall

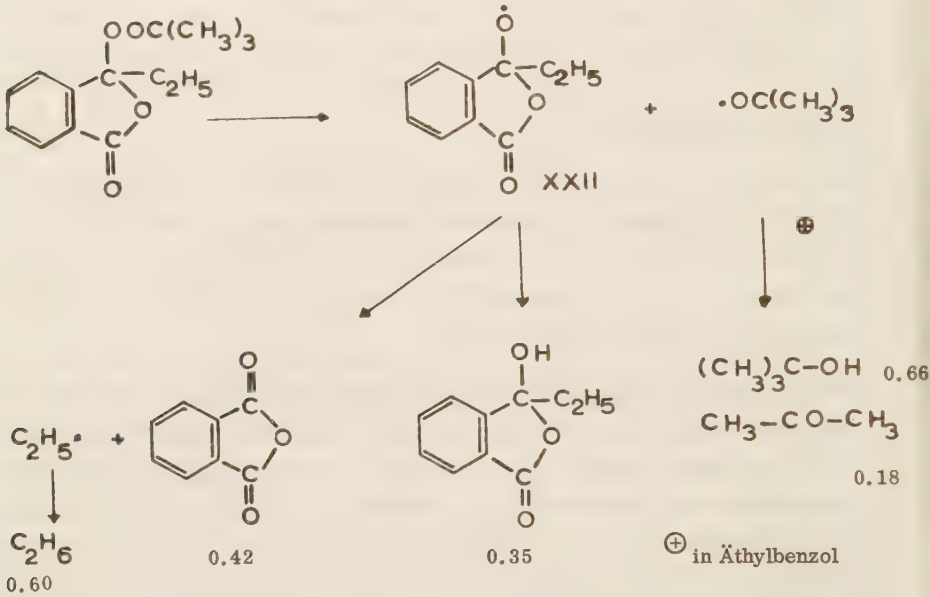
Auch im Falle des 3-tert.-Butylperoxy-3-äthyl-phthalids steht die hohe thermische Stabilität im Einklang mit der cyclischen Strukturzuordnung. Für den Zerfall in Toluol bei 150° berechnet sich die Halbwertszeit zu 24.2 Min. ($\Delta H^{\neq} = 34.0 \pm 0.4$ kcal/Mol, $\Delta S^{\neq} = 6 \pm 1$ Clausius). Sie unterscheidet sich nur wenig von der des analog subst. 3-Aryl-phthalids (s. S. 18).

Weitere Parallelen zwischen beiden Peroxydklassen lassen sich in den thermischen Zerfallsprodukten selbst feststellen. Wiederum wird praktisch kein CO_2 entwickelt und als Gas entsteht lediglich Äthan in größerem Ausmaß. Während die aus 3-tert.-Butylperoxy-3-aryl-phthaliden primär entstehenden Radikale zu 92 % H-Atome aus dem Lösungsmittel aufnahmen, reagierte das entsprechende 3-Oxy-3-äthyl-phthalid-Radikal nur zu 35 % unter Aufnahme von Wasserstoff zur Propiophenon-o-carbonsäure. Letztere liegt ebenso wie das verwendete Ausgangsmaterial in der cyclischen Form vor, während sich bei dem Zerfall der 3-Aryl-phthalidperoxyde die tautomere offenkettige o-Benzoylbenzoesäure bildete.

In der Hauptreaktion stabilisierte sich das Primär-Radikal XXII unter Abspaltung eines Äthylrestes zu Phthalsäureanhydrid (42 %) und Äthan (60 %). Der tert.-Butyloxyrest wurde zu 84 % als tert.-Butanol und Aceton aufgefangen. Auch dieser Zerfall erfolgte überwiegend radikalisch, da sich 62 % des eingesetzten Peroxyds während der Thermolyse durch zugesetztes Jod abfangen ließen.

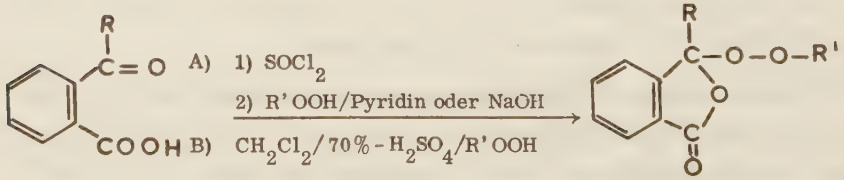
Als letztes Phthalidperoxyd sollte noch ein Produkt synthetisiert werden, das sich - in konsequenter Verkleinerung des Acylteils - von einer o-Formyl-benzoesäure ableitete. Die am Beispiel der Opiansäure durchgeführte Veresterung mit tert.-Butylhydroperoxyd und 70-proz. Schwefelsäure lieferte in 82 % Ausbeute ein Lactonperoxyd, das sich durch die Anwesenheit einer einzigen C=O-Bande bei 1780 cm^{-1} und durch das bei hohem Feld erscheinende Aldehydproton (3.53 τ) kennzeichnen ließ.

Schema 3: Zerfallsprodukte des 3-tert.-Butylperoxy-3-äthyl-phthalids in Tetralin bei 160° in Mol/Mol Peroxyd



Zu analog gebauten Phthalidperoxyden gelangten auch A. RIECHE und M. SCHULZ[31] durch Umsetzung von Phthalaldehydsäure mit 85-proz. Wasserstoffsuperoxyd und wenigen Tropfen konz. Schwefelsäure. Die Umsetzung mit Alkylhydroperoxyden (2n H_2SO_4, 2 Stdn. 50°, 3 Tage 20°), gelang jedoch nicht so glatt.

Tabelle 4: Darstellung von Phthalidperoxyden

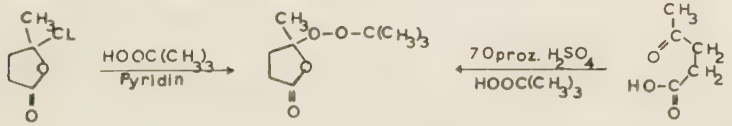


R	R'	Weg	% Ausbeute
C_6H_5	tert.-Butyl	A	64-82
C_6H_5	tert.-Amyl	A	79
4-Cl-C_6H_4	tert.-Butyl	A	73
4-CH_3-C_6H_4	tert.-Butyl	A	85
C_2H_5	tert.-Butyl	B	51
CH_3	tert.-Amyl	B	75
H +	tert.-Butyl	B	82

+ Opiansäure

D. Substituierte γ-tert.-Alkylperoxy-γ-lactone

In die Suche nach weiteren Pseudosäuren wurden nun auch aliphatische γ-Ketocarbonsäuren einbezogen. Hier schien besonders die Lävulinsäure verheißungsvoll, da man ihrem Chlorid eine cyclische Struktur zugeordnet hatte[32]. Das aus dieser Säure und Oxalchlorid synthetisierte γ-Chlor-γ-valerolacton hat nur eine einzige C=O-Bande im IR bei 1810 cm^{-1}; [33] ein mittels Thionylchlorids dargestelltes Produkt wies daneben noch eine C=O-Bande bei 1705 cm^{-1} auf. Beide Säurechloride wurden in Methylenchlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd und Pyridin oder 2.6-Lutidin als Base umgesetzt und lieferten in 80-proz. Ausbeute Produkte, die nahezu vollständig aus Lactonperoxylen bestanden (C=O-Lacton 1780 cm^{-1}, C=O-Keton 1720 cm^{-1}). Zu derselben Produktzusammensetzung führte auch das Arbeiten mit Natriumhydroxyd nach Schotten-Baumann in einem Zweiphasensystem.



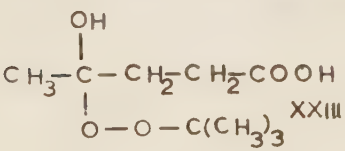
Während die Bildung von Lactonperoxyden aus dem cyclischen Carboniumion des Lävulinsäurechlorids zu erwarten war, war das Ergebnis einer Veresterung der Säure mit tert.-Butylhydroperoxyd nicht vorauszusehen. Unter den in der Literatur beschriebenen Bedingungen einer sauren Veresterung hatte man anfangs nur offene

Ester gefunden[34]. 1948 beobachteten jedoch D. P. LANGLOIS und H. WOLFF[35], daß bei der Vereinigung von α-Angelica-Lacton mit Alkohol dann pseudo-Ester gebildet wurden, wenn die Reaktion in Anwesenheit katalytischer Mengen HCl durchgeführt wurde. In Gegenwart von Mineralsäure, schneller beim Erwärmen, wandelten sich die pseudo-Ester quantitativ in normale Ester um. In Mischungen der beiden Ester konnten die Komponenten durch Hydrolyse bestimmt werden, da durch Titration mit kalter 0.1 n NaOH nur der pseudo-Ester hydrolisiert wird.

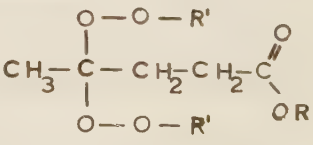
Durch siebenstündiges Behandeln eines Gemisches von Lävulinsäure und tert.-Butylhydroperoxyd mit 70-proz. Schwefelsäure bei 0° erhielt man in 74-proz. Ausbeute ein Peroxydgemisch, das zum überwiegenden Teil - trotz des sauren Reaktionsmediums - aus Lactonperoxyd bestand. Nach dem Flächenverhältnis der verschieden gebundenen Methylprotonen[33] war zu 80 % γ-tert.-Butylperoxy-γ-valerolacton entstanden[a]. Gegen eine besondere Neigung zur Hydrolyse der cyclischen Peroxyde spricht die in einem Zweiphasensystem mit Lävulinsäurechlorid und tert.-Amylhydroperoxyd mit einem 25-proz. Überschuß von NaOH durchgeführte Synthese des γ-tert.-Amylperoxy-γ-valerolactons (Ausbeute 95 %).

Auch weitere Hydroperoxyde wurden erfolgreich zu Peroxylactonen umgesetzt (Tabelle 5).

Unter schonenden Veresterungsbedingungen ($HCl/CaCl_2$; 0°) hatte bereits F. H. DICKEY Lävulinsäure mit tert.-Butylhydroperoxyd vereinigt und dem entstandenen Produkt die Struktur eines Peroxyhalbacetals XXIII zugeschrieben[36a].



XXIII



XXIV

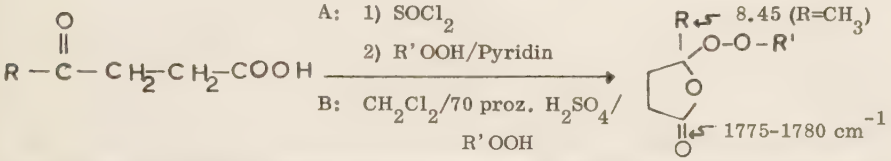
Der Vergleich der physikalischen Daten überzeugt jedoch davon, daß es sich um das γ-tert.-Butylperoxy-γ-valerolacton handelte.

Ferner beschrieben in jüngster Zeit A. N. SOROKINA et al.[36b] die Kondensation von Lävulinsäureestern mit tert.-Alkylhydroperoxyden. Die Autoren erhielten dabei Ester der allgemeinen Struktur XXIV.

[a] s. S. 102 vgl. auch S. 22 unten

Die direkte Veresterung mit tert.-Hydroperoxyden (Methode B) ließ sich auch auf ß-Benzoyl-propionsäure übertragen. Sie lieferte in 35-proz. Ausbeute das γ-tert.-Butylperoxy-γ-phenyl-butyrolacton (ν C=O 1795 cm^{-1}). Jedoch gelang die Synthese cyclischer Peroxyde nicht mit ß-Benzoyl-acrylsäure und ß-Benzoyl-α, ß-dichlor-acrylsäure.

Tabelle 5: Darstellung von Peroxylactonen



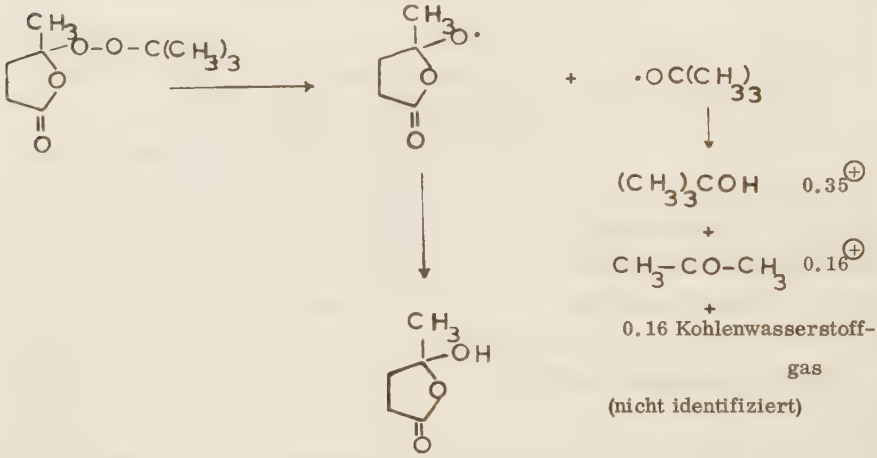
R	Hydroperoxyd	Weg	Ausbeute %
CH_3	tert.-Butylhydroperoxyd	A	79
CH_3	tert.-Amylhydroperoxyd	A	95
CH_3	2.5-Dimethyl-hexyl-2.5-dihydroperoxyd	A	97
CH_3	tert.-Butylhydroperoxyd	B	73
C_6H_5	"	B	35

2. Thermischer Zerfall

Die hohe thermische Stabilität des γ-tert.-Butylperoxy-γ-valerolactons ($\Delta H^{\ddagger}$ = 34.3 $\pm$ 1 kcal/Mol, $\Delta S^{\ddagger}$ = 7 $\pm$ 2 Clausius) mit einer Halbwertszeit von 22 Min. bei 151° in Tetralin bestätigt die cyclische Struktur (vgl. auch Tab. 3).
Als weitere Gemeinsamkeit mit den bisher synthetisierten Lactonperoxyden fiel wieder das völlige Fehlen der CO_2-Entwicklung bei der Thermolyse auf. Stattdessen konnten durch Extraktion der Reaktionslösung 38 % - durch Titration 100 % Lävulinsäure gefaßt werden. Die isolierte Säure lag in der Pseudoform vor, da das IR-Spektrum nur eine C=O-Bande bei 1710 cm^{-1} enthielt, während n-Lävulinsäure 2 Banden bei 1809 und 1710 cm^{-1} besitzt. Demnach reagierte das bei der Zersetzung primär entstandene Radikal ausschließlich unter Aufnahme von Wasserstoff aus dem Lösungsmittel; die Folgeprodukte des gleichzeitig sich bildenden tert.-Butyloxyradikals wur-

den nur zu 51 % gefaßt. Bei Zusatz von Jod zur Thermolyselösung wurden 78 % der ber. Menge Jod verbraucht, wenn man annimmt, daß pro Peroxydmolekül 2 abfangbare Radikale entstehen. Auch dieser Zerfall war also überwiegend radikalischer Natur.

Schema 4: Zerfallsprodukte des γ-tert.-Butylperoxy-γ-valerolactons in Tetralin bei 150° in Mol/Mol Peroxyd



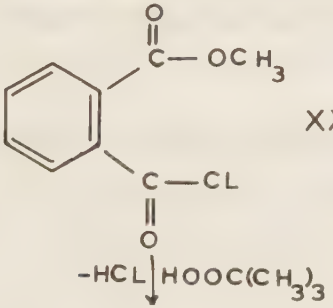
⊕ in Äthylbenzol

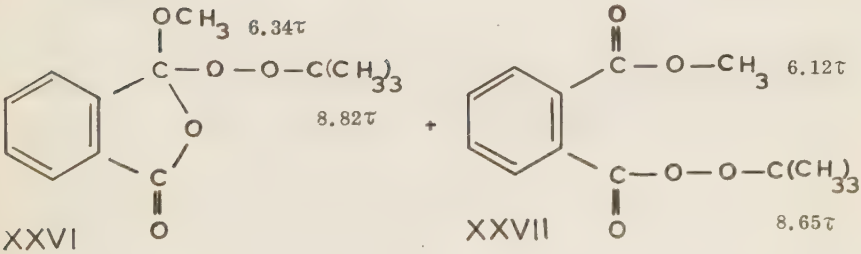
E. 3-tert.-Butylperoxy-3-alkoxy-phthalide

a) Darstellung des 3-tert.-Butylperoxy-3-methoxy-phthalids

Auf Grund der hohen thermischen Stabilität von Dioxolanon-, Lacton- und Phthalidperoxyden, die diese zu interessanten Studienobjekten für technische Hochtemperaturpolymerisationen machen, sollten nun mit noch einfacheren Ausgangssubstanzen und tert.-Butylhydroperoxyd ähnliche Ringschlußreaktionen versucht werden. Hier boten sich zuerst Phthalsäure und deren Derivate an.
Die Synthese eines asymmetrischen Phthalsäuredichlorids durch E. OTT[37] legte die Frage nach der Existenz zweier verschiedener Ester nahe. Als Syntheseweg wurde

die Reaktion von Phthalsäuremethylesterchlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd in CH_2Cl_2 und der sterisch anspruchsvollen Base 2.6-Lutidin gewählt (vgl. die Ausführungen bei dem entsprechenden Tetrachlorphthalsäurederivat).





Zwar konnten keine rein cyclischen Phthalidperoxyde gewonnen werden, jedoch erhielt man bei Basenunterschuß und steigenden Temperaturen in zunehmendem Maße cyclisches Peroxyd neben etwas offenem Perester:

Tabelle 6: Anteil an Phthalidperoxyd XXVI im Gemisch XXVI und XXVII bei der Umsetzung von XXV mit tert.-Butylhydroperoxyd bei verschiedenen Temperaturen

Methode	Temperatur	% Phthalidperoxyd	Absolutausbeute
a	0°	38	80 %
b	45°	59	90 %
c	70° +	73 ++	71 %

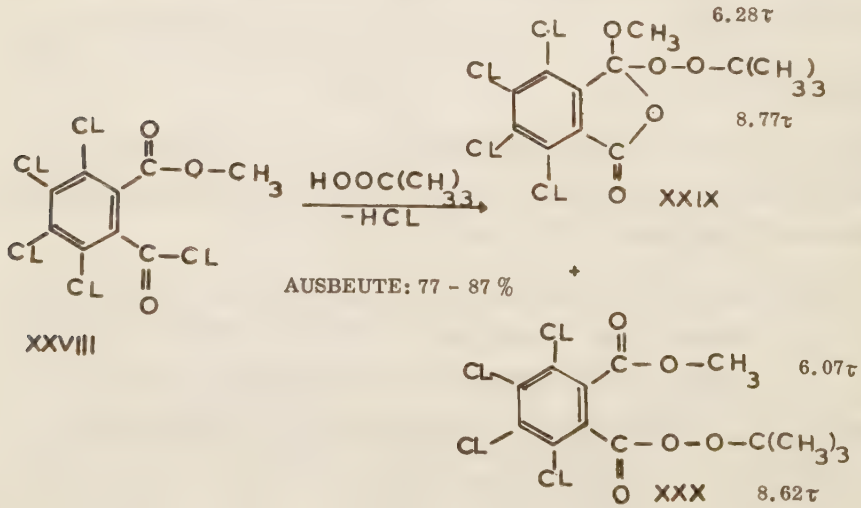
\+ $CHCl_3$

++ Durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 erhöhte sich der Anteil an cyclischem Isomeren auf 85 %.

Die Reaktion gelang nur in CH_2Cl_2, nicht in Hexan. Der schon oberhalb Raumtemperatur einsetzende Zerfall des Phthalsäuremethylesterchlorids in Anhydrid und Methylchlorid[38] legt eine starke Wechselwirkung zwischen Ester- und Säurechloridfunktion nahe - ähnlich wie bei den α-Acetoxycarbonsäurechloriden (vgl. VII'' S.10) - die den Ringschluß erleichtert.

b) Darstellung des 3-tert.-Butylperoxy-3-methoxy-tetrachlorphthalids

Als Syntheseweg wurde die Umsetzung des Tetrachlorphthalsäure-methylesterchlorids mit tert.-Butyl-hydroperoxyd in CH_2Cl_2 unter Zugabe von tert. Basen gewählt. 1929 hatten bereits A. KIRPAL und H. KUNZE aus dem asymmetrischen Tetrachlorphthalsäuredichlorid einen pseudo-Ester hergestellt[39]. Die genannten Autoren hoben die große Alkaliempfindlichkeit ihres Produktes hervor, das sich schon in Gegenwart geringer Mengen Alkali in den normalen Ester umwandelte. Diese Beobachtungen konnten hier bei der Synthese des Phthalidperoxyds bestätigt werden.



Ein unter Basenüberschuß (Pyridin) hergestelltes Produkt enthielt nur 36 % cyclisches Peroxyd XXIX; dagegen lieferte gleichzeitiges Eintropfen von Säurechlorid XXVIII und Base oder nachträgliches Eintropfen der Base 95-proz. Phthalidperoxyd XXIX,

das sich durch Umkristallisieren ganz von der offenen Form XXX befreien ließ. Als Ringschlußkriterium diente wieder die verschiedene Lage der Esterprotonen im NMR-Spektrum. Qualitativ ließ sich die Produktzusammensetzung ferner durch die Intensität der C=O-Banden abschätzen. Reines Phthalidperoxyd besitzt nur eine C=O-Bande bei 1795 cm^{-1}; bei der Anwesenheit von offenem Ester tauchte eine Bande bei 1745 cm^{-1} auf.

Jüngst berichtete N. A. MILAS[40] über die Synthese eines 3.3-Bis-tert.-butylperoxyphthalids aus asym. Phthalsäuredichlorid und tert.-Butylhydroperoxyd. Bei Basenzusatz entstand immer der normale Phthalsäureperester.

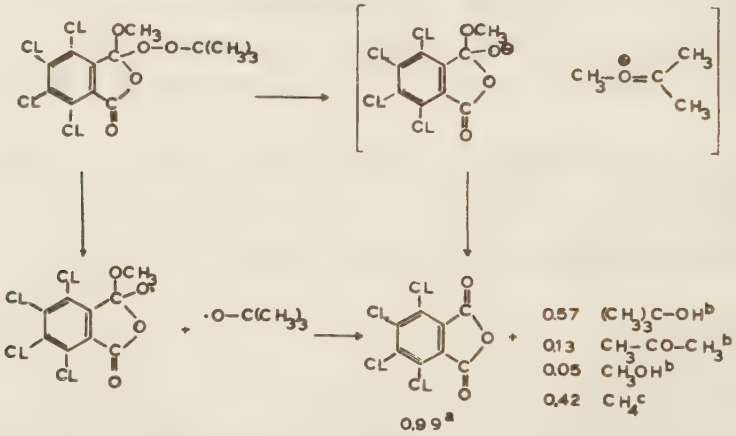
2) Produktanalyse

Auch bei der Thermolyse des 3-tert.-Butylperoxy-3-methoxy-tetrachlor-phthalids ließ sich kein CO_2 feststellen. Stattdessen isolierte man durch Kristallisation aus dem Lösungsmittelrückstand 66 % reines Tetrachlorphthalsäureanhydrid, durch Titration ließen sich sogar 99 % erfassen. Im Gegensatz zu den Dioxolanon- und Lactonperoxyden bildeten sich beim Zerfall in Äthylbenzol jedoch nur 7 % 2.3-Diphenylbutan. Als weitere Produkte entstanden bei der Thermolyse 42 % Methan, 57 % tert.-Butanol, 13 % Aceton und 5 % Methanol. Die ungewöhnliche Stabilität des Peroxyds (t 1/2 = 13.2 Stdn. bei 150°)[z] wird durch den starken Elektronenzug der Chloratome verständlich. Der Mechanismus des Zerfalls läßt sich nicht mit Sicherheit angeben. Durch Heterolyse der Peroxydbindung könnte zwar die Anhydridbildung und die geringe Diphenylbutanausbeute erklärt werden[41], nicht aber die hohe Ausbeute an tert.-Butanol und Methan. Nimmt man eine normale homolytische Spaltung der Peroxydbindung an, so bleibt die geringe Diphenylbutanausbeute unverständlich und das Schicksal der Methoxygruppe ungeklärt.

---

[z] bestimmt durch Jodabfangversuche in Toluol ($\Delta H^{\ddagger}$ = 40.3 kcal/Mol, $\Delta S^{\ddagger}$ = 14 Clausius)

Schema 5: Zerfallsprodukte des 3-tert.-Butylperoxy-3-methoxy-tetrachlorphthalids bei 160° in Mol/Mol Peroxyd

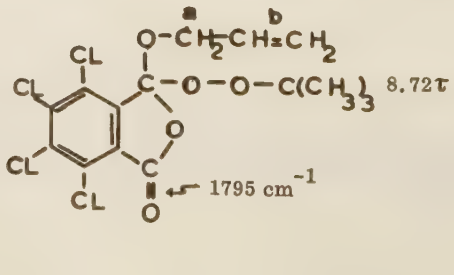


a = in Dekalin, b = in Äthylbenzol, c = in Tetralin bei 170°

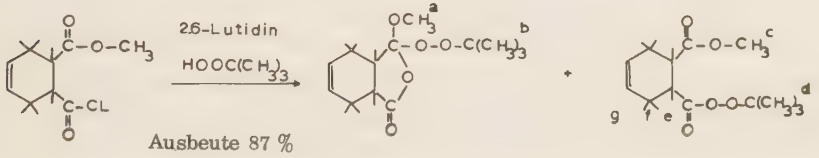
4) Einführung weiterer funktioneller Gruppen

Die meisten Hochtemperaturinitiatoren wie Di-tert.-butylperoxyd oder Cumolhydroperoxyd sind dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Zersetzung entstehenden Bruchstücke zwar die Polymerisation starten, aber das Polymere nicht weiter vernetzen können. Für besondere Zwecke schien daher die Synthese solcher Peroxyde wünschenswert, die neben hoher Temperaturbeständigkeit auch über gute vernetzende Eigenschaften verfügen.

Bei Verwendung von Tetrachlorphthalsäureallylester-chlorid konnte in 63 % Ausbeute ebenfalls ein reines Phthalidperoxyd gewonnen werden, das auf Grund seiner Olefinkomponente stark vernetzungsfördernd wirken dürfte.

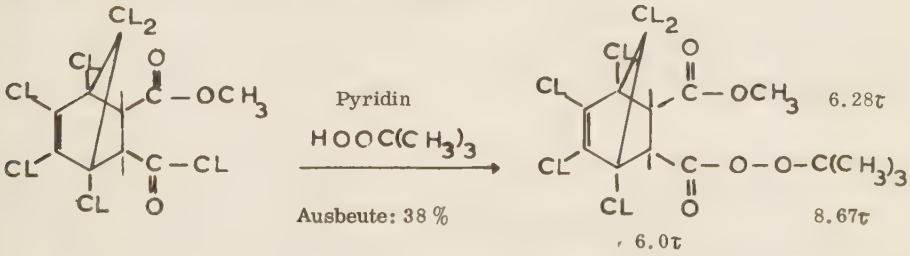


Dagegen mißlangen die Umsetzungen des noch eine C=C-Doppelbindung tragenden Tetrahydrophthalsäuremethylester-chlorids mit tert.-Butylhydroperoxyd. Auch bei Verwendung von 2.6-Lutidin als Base konnten nur 22 % Phthalidperoxyd gefunden werden.



a 6.45τ ; b 8.59τ ; c 6.32τ ; d 8.73τ ; e 6.9-7.25τ ; f 7.4-7.7τ ; g 4.33τ .

Schließlich sollte noch der Einfluß weiterer sperriger Gruppen auf den Ringschluß untersucht werden. Als Beispiel wurde ein Derivat der Hexachlor-endo-methylentetrahydrophthalsäure gewählt, das auf Grund seiner zahlreichen Chloratome auch gute Flammschutzfähigkeiten erwarten ließ.



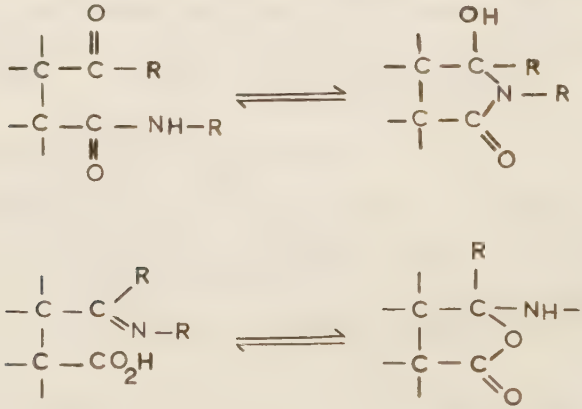
Die in üblicher Weise durchgeführte Synthese über ein Monomethylester-chlorid lieferte jedoch nur offenen Perester.

Somit erleichterte die im Phthalsäuremethylester-chlorid bevorzugte planare Anordnung der beiden funktionellen Gruppen den Ringschluß unter Bildung eines Phthalidperoxydes. Dagegen erschwerte eine Hydrierung in Nachbarstellung zu den funktionellen Gruppen die Bildung cyclischer Peroxyde und bei Verbrückung der beiden ß-ständigen C-Atome schließlich blieb ein Ringschluß aus.

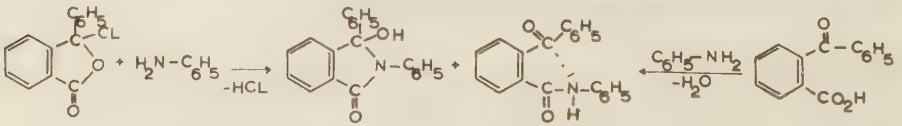
F. N-subst. 1-Keto-3-tert.-butylperoxy-3-phenyl-isoindole

1) Darstellung

Nachbargruppenbeteiligung von Carbonamidfunktionen hatte schon H. MEYER[42] vor 60 Jahren am Beispiel der Veresterung des o-Benzoylbenzoesäureanilids nachgewiesen. Mangels geeigneter physikalischer Methoden konnte den - auf Grund von Hydratbildung einen großen Schmp.-Bereich aufweisenden - Substanzen nicht immer die richtige Struktur zugeordnet werden; jedoch gelang es S. WAWZONEK und Mitarbeitern[43] 1944, γ-Ketosäureamide an der Tropfelektrode zu reduzieren und aus den gemessenen Halbwellenpotentialen genauere Schlüsse über Ring- oder Kettenstruktur zu ziehen. - Über das von dem o-Benzoyl-benzoesäure-N-äthylamid abgeleitete Säurechlorid XXXV konnte er einen cyclischen Ester XXXVI' (R = CH_3O) herstellen.

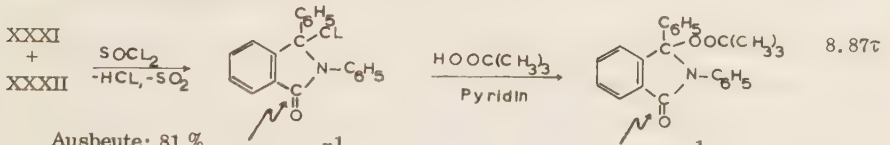


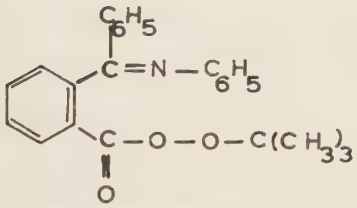
In der vorliegenden Arbeit wurde die Struktur der verschiedenen Zwischenprodukte durch IR-Spektren belegt. Danach waren die aus o-Benzoyl-benzosäurechlorid und Anilin oder die aus der Säure und Anilin durch Kondensation bei verschiedenen Temperaturen gewonnenen Produkte identisch und bestanden aus einem Gemisch von offenem und cyclischem Amid: C=O-N 1730 cm^{-1}, C=O-Keton Chelat 1600 cm^{-1}.



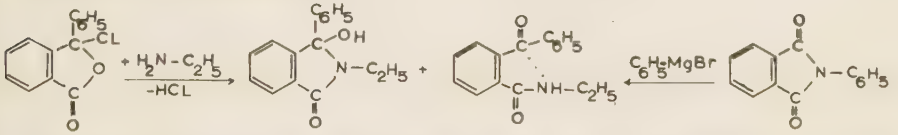
XXXI XXXII

Die Umsetzung des Amidgemisches XXXI + XXXII mit Thionylchlorid lieferte ein cyclisches Säurechlorid XXXIII mit einer einzigen C=O-Bande bei 1715 cm^{-1}; der daraus als Endprodukt hergestellte pseudo-Perester XXXIV besaß ebenfalls nur eine Bande im Carbonylbereich.

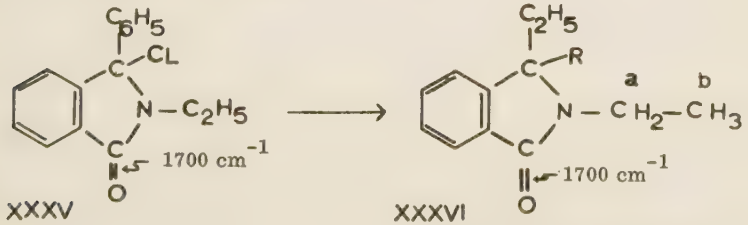




Der isomere offenkettige Perester hätte mindestens 2 Banden zwischen 1610 - 1760 cm^{-1}. Dasselbe ließ sich bei den Reaktionen des entsprechenden pseudo-N-Äthylamids der o-Benzoyl-benzoesäure beobachten. Das hier aus dem Säurechlorid und N-Äthylamin hergestellte Amidgemisch - nach dem IR-Spektrum entstand zu 70 % die cyclische Form - war nach dem Schmp. mit dem von F. SACHS und A. LUDWIG[44] aus N-Äthyl-phthalimid und Phenylmagnesiumbromid dargestellten Produkt identisch.



Daraus konnte nach der oben beschriebenen Methode über ein cyclisches Säurechlorid in 88-proz. Ausbeute ein ebenfalls ringgeschlossenes Peroxy-isoindol XXXVI (R = OOC $(CH_3)_3$) synthetisiert werden.

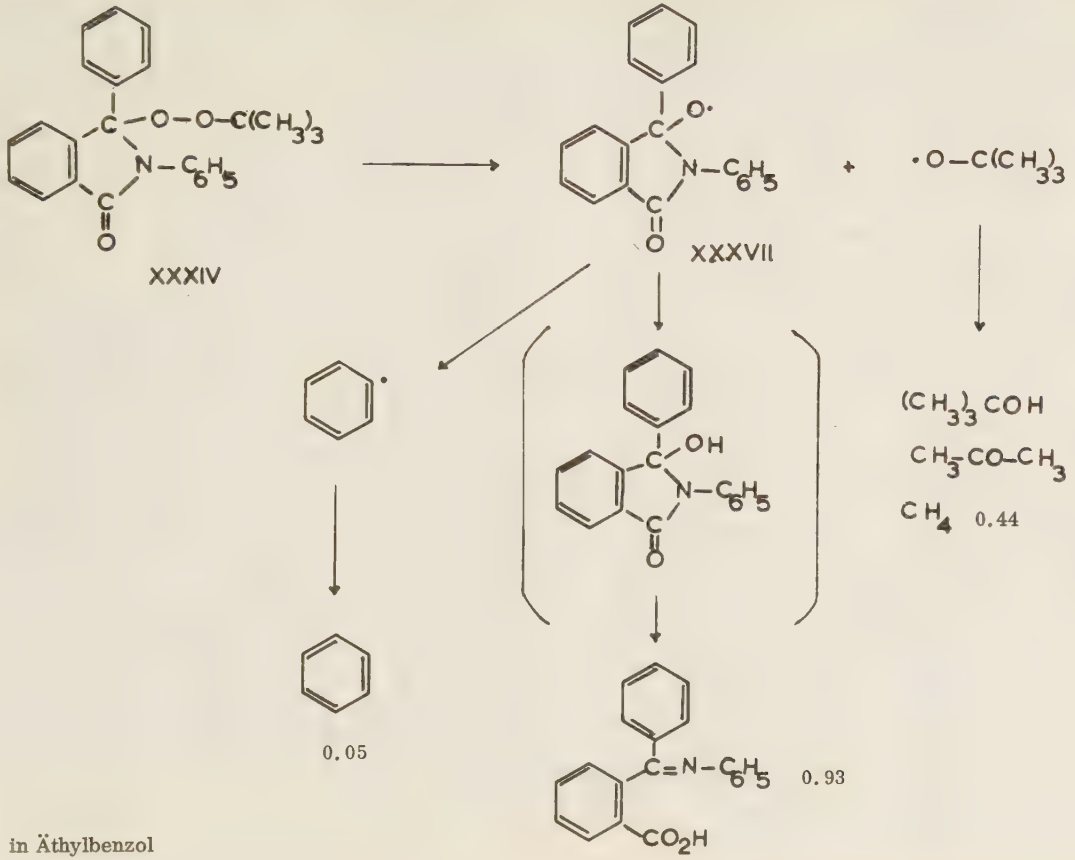


a = 6.0-7.1τ ; b = 8.86τ

2) Thermischer Zerfall

Eine weitere Bestätigung für den cyclischen Bau der Verbindungen XXXIV und XXXVI ist die große thermische Stabilität; XXXIV: $t_{1/2}$ = 4.1 Stdn. bei 130°, XXXVI: $t_{1/2}$ = 5.6 Stdn. bei 133° in Toluol. Bei der Zersetzung von XXXIV in Dekalin bei 180° wurden als gasförmige Produkte 44 % Methan, dagegen kein CO_2 festgestellt. Stattdessen stabilisierte sich das primär entstehende Radikal - 51 % der Radikale von XXXVI ließen sich mit Jod abfangen - unter Aufnahme von Wasserstoff aus dem Lösungsmittel und das Produkt isomerisierte sich dann zu dem in 93 % Ausbeute gefaßten Anil der o-Benzoyl-benzoesäure. Die geringe Ausbeute an Benzol dürfte durch Radikalzerfall von XXXVII in ein Phenylradikal und N-Phenylphthalimid zustande kommen.
Das tert.-Butyloxyradikal wurde zu 86 % in Folgeprodukten gefaßt.
Vergleicht man die hier gefundenen Zerfallsprodukte mit denen des verwandten 3-tert.-Butylperoxy-3-phenylphthalids (S. 21), so treten ebenfalls wieder die charakteristischen Merkmale der pseudo-Perester hervor, die sich nach Radikalzerfall über Wasserstoffaufnahme und Isomerisierung in die zugrunde liegenden Carbonsäuren verwandeln.

Schema 6: Zerfallsprodukte des 1-Keto-3-tert.-butylperoxy-(-2.3-diphenyl)-isoindols in Dekalin bei 180° in Mol/Mol Peroxyd

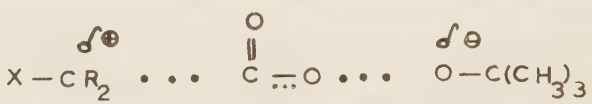


+ in Äthylbenzol

G. N-Acylierte α-Aminocarbonsäure-tert.-butylperoxyester

Wie schon erwähnt, thermolisieren Peroxycarbonsäure-tert.-butylester besonders rasch unter homolytischer Fragmentierung, wenn sich in α-Stellung eine Sauerstoff- oder Schwefelfunktion befindet.

Dies wird durch einen polaren Effekt im Übergangszustand der Reaktion gedeutet.[4,10,12,4]



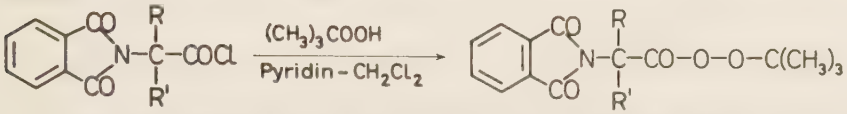
Es war deshalb von Interesse, zu prüfen, ob auch Stickstoffunktionen den gleichen zerfallserleichternden Einfluß ausüben. Versuche, α-N-Acylamino-carbonsäurechloride mit tert.-Butylhydroperoxyd umzusetzen, führten nicht zu einheitlichen Produkten. Es ist anzunehmen, daß auch hier cyclische Verbindungen neben offenkettigen entstehen.

Auch der Versuch, Glycinperoxy-tert.-butylester aus Glycin-N-carbonsäureanhydrid herzustellen bzw. als rasch zerfallende Zwischenverbindung zu erzeugen, war nur teilweise erfolgreich, da die Polymerisation des Anhydrids ebenso rasch wie die Veresterung verlief. Im Prinzip sollte es jedoch möglich sein, durch diese Reaktion Tieftemperaturinitiatoren in situ zu erzeugen. Einfacher gestaltete sich die Umsetzung diacylierter α-Amino-carbonsäurechloride mit tert.-Butyl-hydroperoxyd, die in guten Ausbeuten verlief (Tabelle 7).

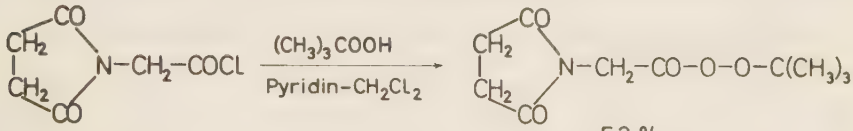
Die in der Tabelle aufgeführten Halbwertszeiten der Thermolyse zeigen, daß der RG-beschleunigende Einfluß der α-Phthalimidogruppe bis zu doppelt so groß wie der von zwei Methylgruppen ist. Demnach sollten auch diese Perester homolytisch fragmentieren und nicht nur unter Spaltung der Peroxydbindung zerfallen. Hierfür spricht auch die viermal größere Stabilität des Succinylglycyl-tert.-butylperoxyesters. Das freie Elektronenpaar am Stickstoff wird hier stärker von der Amidmesomerie beansprucht, als beim entsprechenden Phthalylderivat, bei dem die Carbonylgruppen zusätzlich mit den π-Elektronen des Aromaten in Wechselwirkung stehen. Das freie

Elektronenpaar steht daher beim Succinylderivat weniger zur Ladungsdelokalisierung im Übergangszustand der Thermolyse zur Verfügung.

Tabelle 7:



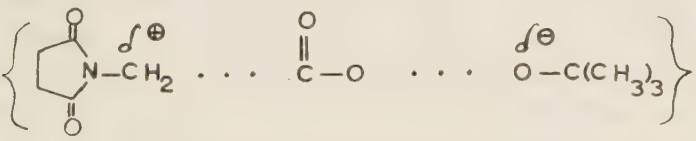
R	R'	% Ausb.	$t_{1/2}^{58.2°}$ (in Toluol)
H	H	86	100 Std.
H	CH_3	65	18.7 Std.
H	$C_6H_5-CH_2-$	65	11.7 Std.
CH_3	CH_3	25	5.2 Std.



53 %

Succinyl-glycyl-tert.-butylperoxyester $t_{1/2}$ = 394.0 Stdn. (58.2°)
Pivalinsäure-tert.-butylperoxyester[4] " = 5.0 Stdn. (60°)[a]
Isobuttersäure-tert.-butylperoxyester[4] " = 166.6 Stdn. (60°)[b]

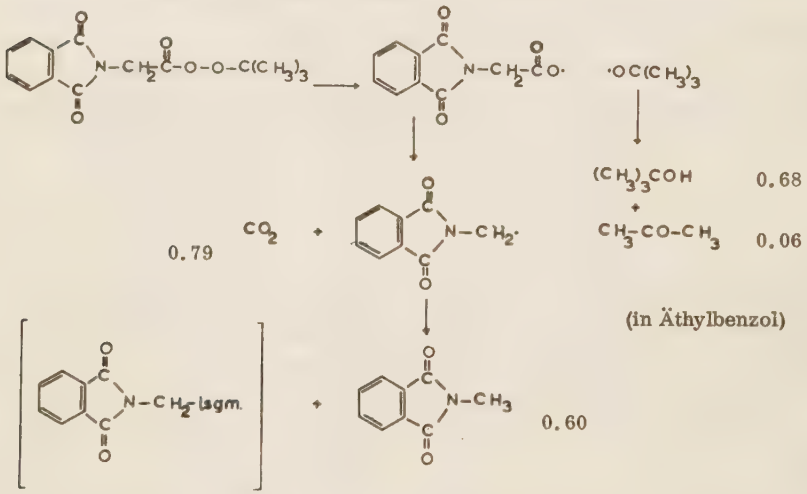
[a] in Chlorbenzol
[b] in Cumol



Die N-Phthalyl-glycin-peroxy-tert.-butylester thermolysierten in Dekalin bei 145° unter Bildung von 79 % CO_2 und 60 % N-Methyl-phthalimid neben 68 % tert.-Butanol und 6 % Aceton. Als Rückstand der Aufarbeitung erhielt man etwa 40 % eines aus

zwei Komponenten bestehenden Gemisches, das laut NMR-Spektrum Rekombinationsprodukte von Phthalimido-methyl-radikalen und 1- bzw. 2-Dekalylradikalen enthalten dürfte.

Schema 7: Zerfallsprodukte des Phthalyl-glycyl-tert.-butylperoxyesters in Dekalin bei 145° in Mol/Mol Peroxyd



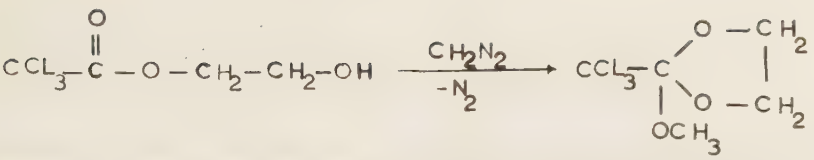
H. Verschiedenes

3-Hydroxy-3-trichlormethylphthalid

Das in jüngster Zeit von A. WINSTON und Mitarbeitern[45] beschriebene 3-Hydroxy-3-trichlormethylphthalid sollte analog der cyclischen Propiophenon-o-carbonsäure einer Veresterung mit tert.-Butylhydroperoxyd zugänglich sein. Tatsächlich erfolgte jedoch - offenbar auf Grund sterischer Hinderung - keine Reaktion, ebensowenig über das cyclische Säurechlorid.

Trichloracetylglykol

H. MEERWEIN und G. HINZ[47] beschrieben die Bildung von Trichloracetylglykol aus Trichloressigsäure und Äthylenoxyd. Bei der anschließenden Alkylierung mit Diazomethan erhielten die Autoren einen Orthoester:



Es wurde versucht, dieselbe Reaktionsfolge auf die saure Veresterung des tert.-Butylhydroperoxyds zu übertragen. Nach der verschiedenen Lage der tert.-Butylprotonen im NMR trat jedoch nur in untergeordnetem Maß Perorthoesterbildung ein; als Hauptreaktion erfolgte eine Verätherung der Hydroxygruppe des offenen Trichloracetylglykols (C=O 1768 cm^{-1}) mit tert.-Butylhydroperoxyd.

Schließlich wurde noch versucht, auf dem Umweg einer Oxydation[48] von Chloraläthylenacetal zu einem Hydroperoxyd zu gelangen, das dann weiter alkyliert werden sollte. In einer Schüttelbirne konnte aber unter verschiedenen Bedingungen keine Sauerstoffaufnahme beobachtet werden und während dem Arbeiten im offenen System trat beim Durchleiten eines Sauerstoff-Stromes bei 100^{o} HCl-Abspaltung ein.

II. EXPERIMENTELLER TEIL

A. Darstellung und Reaktionen substituierter 2-tert. Alkylperoxy-1.3-dioxolan-4-one

1a) α-Acyloxy-carbonsäurechloride

O-Acetyl-mandelsäurechlorid

32.0 g (210 mMol) DL-Mandelsäure wurden mit 23.6 g (300 mMol) Acetylchlorid 12 Stdn. bei Raumtemperatur und eine Stde. bei 50° gehalten. Nach Abziehen überschüss. Acetylchlorids im Wasserstrahlvakuum bei 20° wurde mit 35.7 g (300 mMol) Thionylchlorid versetzt und das Gemisch 12 Stdn. bei Raumtemperatur und 2 Stdn. bei 50° gehalten. Während der Destillation [a] gingen als Hauptfraktion 32.0 g (72 %) farbloses O-Acetyl-mandelsäurechlorid bei 84 - 88°/0.001 Torr über (Lit. [49] 79 - 82 %; Sdp. $_{10}$ 125 - 130°). IR [b]: (CCl_4) C=O-Cl 1780 cm^{-1}, O-C=O-M [c] 1732 cm^{-1}. 100 % Cl^{-} [d].

α-Acetoxy-isobutyrylchlorid

α-Hydroxy-isobuttersäure

255 g (3.00 Mol) Acetoncyanhydrin wurden mit 350 ccm konz. Salzsäure (3.5 Mol) eine Stde. auf dem Dampfbad erhitzt und dann 12 Stdn. mit Äther perforiert. Nach Abziehen des Äthers im Wasserstrahlvakuum bis 40° wurde der Rückstand in einem Schwertkolben destilliert. Als Hauptfraktion gingen bei 69-71°/0.05 Torr 219 g (70 %) der Hydroxysäure als farblose Nadeln über mit Schmp. 78-80° (Lit. [50] Ausbeute: 62 %; Schmp. 79°).

---

a Die für alle Säurechloride verwendete Destillationsapparatur war zwischen Heiz- und Kühlbereich aus einem Stück gefertigt. Um Zersetzungen vorzubeugen, wurde durch tiefes Eintauchen in das Heizbad die Länge des Dampfweges kurz gehalten.

b Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Mod. 125.

c Bei den angeführten IR- und NMR-Spektren wurde die Methylgruppe mit M wiedergegeben.

d Cl^{-}-Bestimmung s. S. 47

α-Acetoxy-isobutyrylchlorid

Zu der Suspension von 272.5 g (2.61 Mol) α-Hydroxy-isobuttersäure in 150 ccm Eisessig und 6 ccm Acetylchlorid wurden bei 40-50° 315 g (3.08 Mol) Acetanhydrid zugetropft. Nach 2.5stündigem Erwärmen auf 100° wurde die Essigsäure im Wasserstrahlvakuum bei 20-100° abgezogen. Die Destillation des Rückstandes lieferte eine Hauptfraktion vom Sdp. $_{0.1}$ 102-103° (Lit.[51] 90-96°/0.5 Torr). Die Ausbeute an farblosen Nadeln betrug 343 g (90 %) mit Schmp. 50-53° (Lit.[51] 52-56°). 18.1 g (124 mMol) α-Acetoxy-isobuttersäure wurden mit 27.9 g (220 mMol) Oxalylchlorid 12 Stdn. bei Raumtemperatur gehalten. Die Destillation ergab 15.75 g Hauptfraktion (77 %) vom Sdp. $_{1.5}$ 33-37° mit n_D^{20} = 1.4290 (Lit.[51] 60-65°/9 Torr 1.4282). IR: (CCl_4) C=O-Cl 1800 cm^{-1}, O-C=O-M 1746 cm^{-1}. Das Säurechlorid hydrolisierte bereits beim Einwiegen an der Luft unter Bildung farbloser Nadeln, so daß nur 80 % des ber. Cl^- gefunden wurden.

α-Acetoxy-α-methyl-butyrylchlorid

23.6 g (200 mMol) α-Hydroxy-α-methylbuttersäure vom Schmp. 67-68.5° (Lit.[52] 69.5-70.5°) wurden entsprechend den Reaktionsbedingungen auf S. 42 mit der jeweils doppelten Molmenge Acetyl- und Oxalylchlorid behandelt. Die Destillation ergab 31,7 g (89 %) Hauptfraktion vom Sdp. $_{10}$ 72° (Lit.[15] 43-45°/0.3-0.4 Torr) mit n_D^{20} = 1.4354 (Lit.[15] 1.4354) und 91.4 % Cl^-. IR: (CCl_4) C=O-Cl 1796 cm^{-1}, O-C=O-M 1747 cm^{-1}.

α-Isobutyroxy-α-methyl-butyrylchlorid

34.4 g (291 mMol) α-Hydroxy-α-methyl-buttersäure wurden mit 56.3 g (528 mMol) Isobutyrylchlorid 7 Stdn. auf 74° erwärmt. Überschüss. Isobutyrylchlorid wurde bei 60-90°/10 Torr abgezogen. Den Rückstand ließ man 12 Stdn. mit 76 g (600 mMol) Oxalylchlorid reagieren. Nach Abziehen überschüss. Oxalylchlorids ergab die Destillation 32.1 g (53 %) Hauptfraktion vom Sdp. $_{11}$ 95-96° (Lit.[15] 68°/0.8-0.9 Torr) als farbloses Öl mit n_D^{20} = 1.4365 (Lit.[15] 1.4554); 100 % Cl^-. IR: (CCl_4) C=O-Cl 1790 cm^{-1}, O-C=O-CH 1740 cm^{-1}.

α-Acetoxy-α-methyl-valeriansäurechlorid

15.0 g (113 mMol) α-Hydroxy-α-methyl-valeriansäure wurden nach S. 42 mit der jeweils doppelten Molmenge Acetyl- und Oxalylchlorid in das entsprechende α-Acetoxy-säurechlorid übergeführt. 15.6 g (72 %) Hauptfraktion gingen bei 85-85.5°/10 Torr als farblose Flüssigkeit mit n_D^{20} = 1.4377 und 99 % Cl^- über. IR: (CCl_4) C=O-Cl 1795 cm^{-1}, O-C=O-M 1748 cm^{-1}.

α-Acetoxy- α-äthyl-butyrylchlorid

19.8 g (150 mMol) α-Hydroxy-α-äthyl-buttersäure - Schmp. 78-79° (Lit.[53] 78-79.5°)- wurden mit der jeweils doppelten Molmenge Acetyl- und Oxalylchlorid nach S. 42 umgesetzt. Als Hauptfraktion gingen bei 82-83°/12 Torr 17.3 g (60 %) farblose Flüssigkeit über. Etwa 1/3 polymerer Rückstand verblieb im Kolben.

α-Benzoyloxy-α-äthyl-butyrylchlorid

9.92 g (75.0 mMol) α-Hydroxy-α-äthyl-buttersäure wurden mit 26.4 g (188 mMol) Benzoylchlorid 11 Stdn. auf 50° erwärmt; dann ließ man die Reaktionslösung 12 Stdn. mit 19.0 g (150 mMol) Oxalylchlorid bei Raumtemperatur stehen. Bei der Fraktionierung im Hochvakuum trat ab 100° teilweise Zersetzung ein. Die Hauptfraktion ging bei 120-140°/0.02 Torr (Ölbad) in eine direkt angeschlossene Vorlage über. Die Ausbeute an gelbem Destillat (n_D^{20} = 1.5156) betrug 3.90 g (20 %) mit 100 % Cl^-. IR: (CCl_4) C=OCl 1805, 1783 cm^{-1}, O-C=O-Ph 1720 cm^{-1}.

α-Propionyloxy-α-äthyl-butyrylchlorid

14.5 g (110 mMol) α-Hydroxy-α-äthyl-buttersäure wurden mit 25.4 g (275 mMol) Propionylchlorid 6.5 Stdn. bei 76° gehalten. Nach Abziehen überschüss. Propionylchlorids bis 90°/3 Torr (Ölbad) ließ man mit 27.9 g (220 mMol) Oxalylchlorid 12 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Die Destillation lieferte 11.5 g (51 %) Hauptfraktion vom Sdp.$_{0.03}$ 54.5-55.5° mit 91.7 % Cl^- und n_D^{20} = 1.4429. IR: (CCl_4) C=O-Cl 1810, 1785 cm^{-1}, O-C=O-Ät 1745, 1720 cm^{-1}.

α-Acetoxy-α-methyl-caprylsäurechlorid

α-Hydroxy- α-methyl-caprylsäure

128 g (1.00 Mol) 2-Octanon wurden nach den Angaben der Literatur[54] in das Cyanhydrin übergeführt. Die Hauptfraktion (57.0 g; 37 %) mit n_D^{20} = 1.4330 (Lit.[55] 1.4323) ging bei 106-114°/2 Torr über (Lit.[54] 130°/11 Torr). Nach Verseifen mit einem Überschuß konz. Salzsäure, Perforieren mit Äther und Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 49.0 g (77 %) rohe α-Hydroxy-α-methyl-caprylsäure; C=O 1700 cm^{-1}, OH 2600-3540 cm^{-1}; Schmp. 26-32°.

α-Acetoxy-α-methyl-caprylsäurechlorid

19.1 g (110 mMol) α-Hydroxy-α-methyl-caprylsäure wurden mit 20.4 g (260 mMol) Acetylchlorid und anschließend mit 27.9 g (220 mMol) Oxalylchlorid umgesetzt. Bei der Destillation gingen 12.1 g (47 %) Hauptfraktion mit n_D^{20} = 1.4445 und 96.5 % Cl^- bei 83 - 83.5°/0.02 Torr über. IR: (CCl_4) C=O-Cl 1796 cm^{-1}, O-C=O-M 1755 cm^{-1}.

α-Acetoxy-α , ß-dimethyl-butyrylchlorid

α-Hydroxy-α , ß-dimethyl-buttersäure

142 g (1.65 Mol) Methylisopropylketon wurden in das Cyanhydrin umgewandelt[56]. Als Hauptfraktion gingen während der Destillation 87.5 g (47 %) farblose Flüssigkeit mit n_D^{20} = 1.4240 bei 84.5-87.5°/11 Torr über. Nach Verseifen mit einem Überschuß konz. Salzsäure, Perforieren mit Äther und Einengen des Lösungsmittels erhielt man die rohe Säure, die nach Umlösen aus Petroläther (40-80°) bei 64-65° (Lit.[57] 60-65°) schmolz; Ausbeute: 81.0 g (79 %).

α-Acetoxy-α , ß-dimethyl-butyrylchlorid

13.2 g (100 mMol) α-Hydroxy-α , ß-dimethyl-buttersäure wurden nach S. 42 mit der jeweils doppelten Molmenge Acetyl- und Oxalylchlorid umgesetzt. Die Destillation ergab eine Hauptfraktion vom Sdp.$_{0.01}$ 41-49° mit n_D^{20} = 1.4421 und 96.3 % Cl^-. Ausbeute: 13.2 g (69 %). IR: (CCl_4) C=O-Cl 1800^{-1}, O-C=O-M 1750 cm^{-1}.

α-Acetoxy-cyclohexancarbonsäurechlorid

α-Hydroxy-cyclohexancarbonsäure

Cyclohexanon wurde in das Cyanhydrin übergeführt[56] und, ohne zu destillieren, verseift.

Ausbeute: 55 % farbloser, derber Kristalle mit Schmp. 109° (Lit.[58] 106-107°).

α-Acetoxy-cyclohexancarbonsäurechlorid

15.0 g (104 mMol) α-Hydroxy-cyclohexancarbonsäure wurden mit 19.6 g (250 mMol) Acetylchlorid und 26.4 g (208 mMol) Oxalylchlorid nach S. 42 umgesetzt. Die Destillation ergab 11.7 g (55 %) Hauptfraktion vom Sdp.$_{0.003}$ 87-89° (Lit.[59] 121°/18 Torr) mit 99.9 % Cl^- und n_D^{20} = 1.4700. IR: (CCl_4) C=O-Cl 1795 cm^{-1}, O-C=O-M 1745 cm^{-1}.

α-Propionyloxy-cyclohexancarbonsäurechlorid

15.0 g (104 mMol) α-Hydroxy-cyclohexancarbonsäure wurden mit 24.1 g (260 mMol) Propionylchlorid und 26.4 g (208 mMol) Oxalylchlorid nach S. 42 umgesetzt. Die Hauptfraktion ging bei 111-125°/0.003 Torr über mit n_D^{20} = 1.4735 und 100 % Cl^-. Ausbeute: 3.00 g (13 %). Ein brauner Rückstand verblieb im Kolben. IR: (CCl_4) C=O-Cl 1795 cm^{-1}, O-C=O-Ät 1745 cm^{-1}.

α-Isobutyroxy-cyclohexancarbonsäurechlorid

21.6 g (150 mMol) α-Hydroxy-cyclohexancarbonsäure wurden mit 40.0 g (375 mMol) Isobutyrylchlorid und 38.1 g (300 mMol) Oxalylchlorid nach S. 42 umgesetzt. Die Hauptfraktion mit 84,7 % Cl^- ging bei 92°/0.005 Torr über. Ausbeute: 24.1 g (69 %). IR: (CCl_4) C=O-Cl 1812 cm^{-1}, O-C=O-CH= 1735 cm^{-1}.

α-Acetoxy-cyclopentancarbonsäurechlorid

13.8 g (80.0 mMol) α-Acetoxy-cyclopentancarbonsäure - Schmp. 115-117 (Lit.[60] 118°) - wurden mit 20,3 g (160 mMol) Oxalylchlorid umgesetzt. 14.4 g (95 %) Hauptfraktion gingen bei 55°/0.01 Torr über.

α-Phenylacetoxy-α-methyl-butyrylchlorid

5.91 g (50.0 mMol) α-Hydroxy-α-methyl-buttersäure wurden mit 7.72 g (50.0 mMol) Phenylessigsäurechlorid 4 Stdn. bei 45° und 2 Tage bei Raumtemperatur umgesetzt. Anschließend wurde mit 7.61 g (60.0 mMol) Oxalylchlorid 12 Stdn. bei Raumtempe-

ratur stehengelassen. Nach dem Abziehen überschüss. Oxalylchlorids erhielt man einen schwach gelben Rückstand in einer Ausbeute von 101 % mit 100.6 % Cl^- und n_D^{20} = 1.5045. IR: (CCl_4) C=O-Cl 1800 cm^{-1}, O-C=O-CH_2 1742 cm^{-1}.

α-(p-Methoxy-phenylacetoxy)-α-methyl-butyrylchlorid

5.91 g (50.0 mMol) α-Hydroxy-α-methyl-buttersäure wurden mit 9.22 g (50.0 mMol) p-Methoxyphenyl-essigsäurechlorid 4 Stdn. bei 45° und 14 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Anschließend wurde mit 7.61 g (60.0 mMol) Oxalylchlorid 2 Tage bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach dem Abziehen überschüss. Oxalylchlorids erhielt man einen gelben Rückstand in einer Ausbeute von 101 % mit 100.9 % Cl^- und n_D^{20} = 1.5110. IR: (CCl_4) C=O-Cl 1789 cm^{-1}, O-C=O-CH_2-1730 cm^{-1}.

α-(p-Chlorphenylacetoxy)- α-methyl-butyrylchlorid

5.91 g (50.0 mMol) α-Hydroxy-α-methyl-buttersäure wurden mit 9.46 g (50.0 mMol) p-Chlorphenylessigsäurechlorid und 1 ccm Methylenchlorid 4 Stdn. bei 40° gehalten. Anschließend wurde mit 7.61 g (60.0 mMol) Oxalylchlorid 12 Stdn. bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach dem Abziehen überschüss. Oxalylchlorids erhielt man einen gelben Rückstand in einer Ausbeute von 100 % mit 99 % Cl^- und n_D^{20} = 1.5149. IR: (CCl_4) C=O-Cl 1796 cm^{-1}, O-C=O-CH_2-1740 cm^{-1}.

Acetyl-salicylsäurechlorid

35.4 g (196 mMol) Acetyl-salicylsäure wurden mit 35.6 g (300 mMol) Thionylchlorid 2 Stdn. bei 70° gehalten. Die Destillation ergab eine Hauptfraktion vom Sdp.$_{0.8-2}$ 101-108° (Lit.[61] 135°/12 Torr) mit n_D^{20} = 1.5382, die später zu farblosen breiten Kristallen erstarrte; Schmp. 46° (Lit.[61] 43°). Ausbeute: 20.5 g (53 %); 93.1 % Cl^-. Der bei der Cl^--Titration nach Volhard störende, rote Eisen-III-Salicylsäurekomplex wurde zweimal mit Äther extrahiert. IR: (CCl_4) C=O 1775 cm^{-1}.

1b) Chlorid-Bestimmung

Verbindungen mit besonders beweglichem Halogen z. B. Carbonsäurechloride können durch Wasser, Äthylalkohol, oder ein Gemisch beider verseift werden. Für leicht flüchtige Substanzen (z. B. Acetylchlorid) oder rasch hydrolisierende Substanzen, die

bei der Verseifung im offenen System Verdampfungsverluste erleiden können, empfiehlt die Literatur[62] Einfüllen in kleine Glaskügelchen und Zersetzung in einer Druckflasche. Bei den hier dargestellten Säurechloriden bewährte sich das in folgendem Beispiel beschriebene einfache Verfahren:

139.5 mg (0.682 mMol) α-Acetoxy-cyclohexancarbonsäurechlorid wurden in einem 100 ml-Kolben eingewogen und an einen Rückflußkühler mit aufgesetztem Tropftrichter angeschlossen. Durch langsames Eintropfen von 60 cm 50prozentigem Äthanol und Erhitzen auf etwa 95° unter Rühren wurde die Substanz ohne Verdampfungsverluste innerhalb 40 Min. hydrolisiert. Die entstandene Salzsäure wurde nach Volhard titriert. Gef.: 6.81 ml 0.1n $AgNO_3$ (ber. 6.82). Das Säurechlorid enthielt demnach 100 % Cl^-.

2) Darstellung substituierter 2-tert. Alkylperoxy-1.3-dioxolan-4-one und α-Acetoxy-carbonsäure-tert. butylperoxyester

Reaktion von O-Acetyl-mandelsäurechlorid mit tert. Butylhydroperoxyd

a) Methode a

Innerhalb 15 Min. wurde unter Rühren bei 0° die Lösung von 5.28 g (24.9 mMol) O-Acetyl-mandelsäurechlorid in 15 ccm Petroläther (40°) zu der Lösung von 3.22 g (30.0 mMol) 2.6-Lutidin und 3.60 g (40.0 mMol) tert. Butylhydroperoxyd in 45 ccm Petroläther eingetropft. Nach 4 Stdn. Rühren bei 0° wurde die Reaktionslösung mit 0.1 n Schwefelsäure (zur Entfernung überschüss. 2.6-Lutidins) 0.1 n Bicarbonatlösung (zur Entfernung der durch Hydrolyse gebildeten Carbonsäure) und schließlich mit Wasser neutral gewaschen. Die abgetrennte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, auf 0° gekühlt und über eine Al_2O_3-Säule (neutral, Akt. 1, Woelm, 15 cm lang, 1 cm Durchmesser) rasch chromatographiert. Nun wurde am Rotationsverdampfer im Eisbad eingeengt und schließlich im Hochvakuum bei 0° von letzten Lösungsmittelresten befreit. Ausbeute: 3.80 g (58 %) farbloser etwas klebriger Kristalle mit Schmp. 30-35°. IR: (CCl_4) C=O-OO 1797 cm^{-1}, O-C=O-M 1748 cm^{-1}. Nach dem NMR-Spektrum [z] entstand nur O-Acetyl-mandelsäure-tert. butylperoxyester mit O-C=O-M 7.88 τ und tert. But. 8.82 τ .

b) Methode f[y]

4.57 g (21.5 mMol) O-Acetylmandelsäurechlorid wurden in 15 ccm Methylenchlorid bei -45° vorgelegt und innerhalb 2 Min. mit der Lösung von 2.84 g (22.0 mMol) N-Äthyl-di-isopropylamin in 15 ccm Methylenchlorid vereinigt. Nun wurde innerhalb 8 Min. die Lösung von 2.25 g (25.0 mMol) tert.Butylhydroperoxyd in 15 ccm Methylenchlorid unter Rühren eingetropft. Nach 2.5 Stdn. Rühren bei Raumtemperatur und anschließendem Waschen und Chromatographieren isolierte man 2 Fraktionen in einer Ausbeute von 33 %. Fraktion 1: 0.32 g farbloses Öl mit n_D^{20} = 1.4848, (IR: (CCl_4) C=O 1815 cm^{-1} (100 % D)[x] C=O-OO 1792 cm^{-1} (95 % D), O-C=O-M 1756 cm^{-1} (88 % D). Nach dem Flächenverhältnis der Protonen c:g im NMR-Spektrum[w] entstand zu 67 % 2-tert.-Butylperoxy-2-methyl-5-phenyl-1.3-dioxolan-4-on neben offenem Perester.

$C_{14}H_{18}O_5$ (266.3)	Ber.	63.14	C	6.81 H
(A 83)	Gef.	62.58	C	6.73 H

In der 2. Fraktion (1.55 g gelbliches Öl mit n_D^{20} = 1.4998) waren gegenüber der 1. Fraktion die aromatischen Protonen im NMR-Spektrum stärker ausgeprägt. Diese Nebenreaktion kam noch mehr zum Zug, wenn man nach Vereinigung des Säurechlorids mit der Base etwa 15 Min. wartete und erst dann das Hydroperoxyd zutropfte. Das nun isolierte Produkt wies neben außerordentlich intensiven Phenyl-Protonen kaum noch primäre Protonen auf, so daß, eventuell infolge Ketenbildung, Sekundärreaktionen eingetreten waren.

---

z s. Tabelle 8 S. 62

y s. S. 51

x Bei Mischungen vonPerester und Dioxolanonperoxyd wird die Intensität der stärksten C=O-Bande im IR jeweils mit 100 % D angegeben. Die Extinktionen der übrigen C=O-Banden werden relativ dazu mit x % D bezeichnet.

w Die Kennzeichnung und Lage der Protonen in Perester bzw. Dioxolanonperoxyd ist jeweils der Tabelle zu entnehmen; S. 62 .

Reaktion von α-Acetoxy-isobutyrylchlorid mit tert. Butylhydroperoxyd

a) Methode a

4.11 g (25.0 mMol) Säurechlorid in 15 ccm Petroläther (40°) wurden unter Rühren innerhalb 15 Min. bei 0° zu der Lösung von 3.22 g (30.0 mMol) 2.6-Lutidin und 3.60 g (40.0 mMol) tert. Butylhydroperoxyd in 45 ccm Petroläther eingetropft. Nach 2 Stdn. Rühren bei 0° und anschließendem Aufarbeiten[v] erhielt man 3.31 g (61 %) farbloses Öl mit $n_D^{20} = 1.4189$. IR: (CCl_4) C=O 1810 cm^{-1} (100 % D), O-C=O-M 1744 cm^{-1} (17 % D). Nach der Abwesenheit der Protonen b gegenüber den entsprechenden Protonen f entstand zu 100 % 2-tert.-Butylperoxy-2.5.5-trimethyl-1.3-dioxolan-4-on. Aktivsauerstoff: 7.2 % (ber. 7.31 %)[u].

$C_{10}H_{18}O_5$ (218.2) Ber. 55.03 C 8.31 H
(A 14) Gef. 54.48 C 7.84 H

b) Methode b

Übertrug man die gleichen Reaktionsbedingungen auf einen etwa zehnfach vergrößerten Ansatz (Lösungsmittel: CH_2Cl_2; 228 mMol Säurechlorid, 280 mMol 2.6-Lutidin, 250 mMol tert. Butylhydroperoxyd), so erhielt man in 73 proz. Ausbeute ein Produktgemisch aus nur etwa 60 % Dioxolanonperoxyd neben 40 % offenkettigem Perester. IR: (CCl_4) C=O 1811 cm^{-1} (100 % D), C=O-OO 1780 ccm^{-1} (74 % D), O-C=O-M 1745 cm^{-1} (92 % D). NMR: b 7.97τ, f 8,35τ, (Verhältnis 2:3).

c) Methode c

Ließ man dagegen die Lösungen von 228 mMol Säurechlorid und 240 mMol 2.6-Lutidin in jeweils 40 ccm CH_2Cl_2 gleichzeitig über 2 Tropftrichter zu der Lösung von 240 mMol tert.-Butylhydroperoxyd in 40 ccm CH_2Cl_2 eintropfen, so erhielt man in 85 proz. Ausbeute wieder fast reines Dioxolanonperoxyd. IR: (CCl_4) C=O 1810 cm^{-1} (100 % D),

---

v Im folgenden bezieht sich die Aufarbeitung immer auf das ausführlicher beschriebene Beispiel auf S. 48.

u Aktivsauerstoffbestimmung s. S. 66 .

O-C=O-M 1740 cm^{-1} (40 % D). Nach dem Flächenverhältnis der Protonen b:f im NMR-Spektrum (0.8:8.1) entstand zu 91 % das Dioxolanonperoxyd.

d) Methode d

Arbeitete man unter Verwendung von Triäthylamin als Base nach Methode c, so erhielt man in 52 proz. Ausbeute reines Dioxolanonperoxyd. IR: (CCl_4) C=O 1809 cm^{-1}.

e) Methode e

Während man unter Verwendung von Pyridin als Base nach Methode a nur offenkettigen Perester erhielt[11], ergab die gleiche Base nach Methode c in 37 proz. Ausbeute ein Produktgemisch aus etwa 20 % Dioxolanonperoxyd neben 80 % offenkettigem Perester. IR: (CCl_4) C=O 1810 cm^{-1} (53 % D), C=O-OO 1780 cm^{-1} (100 % D), O-C=O-M 1740 cm^{-1} (98 % D). NMR: b 7.98 τ, f 8.36 τ (Verhältnis 14:3).

f) Methode f

Innerhalb 10 Min. ließ man unter Rühren bei 0° die Lösung von 23.0 mMol 2.6-Lutidin in 5 ccm CH_2Cl_2 zu der Lösung von 20.0 mMol Säurechlorid in 20 ccm CH_2Cl_2 einlaufen und wartete 15 Min. Sodann ließ man innerhalb 10 Min. die Lösung von 25.0 mMol tert.-Butylhydroperoxyd in 10 ccm CH_2Cl_2 hinzutropfen und rührte noch 4 Stdn. bei 0°. Nach dem Aufarbeiten erhielt man 2.67 g (61 %) farbloses Öl, das nach der Verschiebung der Methyl-Protonen von 7.97 nach 8.34 τ aus reinem Dioxolanonperoxyd bestand. IR:(CCl_4) C=O 1805 cm^{-1}.

g) Methode g

Setzte man nach Methode a 11.5 mMol Natriumhydroxyd und 12.0 mMol tert.-Butylhydroperoxyd in einer Mischung von 2 ccm Wasser und 15 ccm Petroläther (40°) mit 10.0 mMol Säurechlorid um, so erhielt man statt eines Peroxyds nur Hydrolyseprodukte.

Reaktion von α-Acetoxy- α-methyl-butyrylchlorid mit tert. Butylhydroperoxyd

a) Methode a

4.46 g (25.0 mMol) Säurechlorid in 15 ccm Petroläther (40°) wurden innerhalb 15 Min. bei -20° unter Rühren zu der Lösung von 2.37 g (30.0 mMol) Pyridin und 3.60 g (40.0 mMol) tert. Butylhydroperoxyd in 45 ccm Petroläther eingetropft. Nach 2.5 Stdn. Rühren bei 0° und üblicher Aufarbeitung erhielt man 4.59 g (79 %) farbloses Öl. IR: (CCl_4) C=O 1802 cm^{-1} (56 % D) C=O-OO 1775 cm^{-1} (100 % D), O-C=O-M 1740 cm^{-1} (97 % D). Nach dem Flächenverhältnis der Protonen b:f im NMR-Spektrum (7.3:1.9) entstand zu 20 % 2-tert.-Butylperoxy-2.5-dimethyl-5-äthyl-1.3-dioxolan-4-on neben 80 % offenem Perester.

b) Unter denselben Reaktionsbedingungen lieferte die Base Triäthylamin ein farbloses Öl mit n_D^{20} = 1.4246 in einer Ausbeute von 72 %.

$C_{11}H_{20}O_5$ (232.3) Ber. 56.88 C 8.68 H
(A 12) Gef. 57.39 C 8.57 H

IR: (CCl_4) C=O 1802 cm^{-1} (100 % D), O-C=O-M 1741 cm^{-1} (69 % D). Nach dem Flächenverhältnis der Protonen b:f im NMR-Spektrum (9:27) entstand zu 75 % das Dioxolanonperoxyd neben dem Perester.

c) Ebenfalls unter denselben Reaktionsbedingungen lieferte die Base 2.6-Lutidin in 82 % Ausbeute ein farbloses Öl mit n_D^{20} = 1.4248, das nach dem Flächenverhältnis der Protonen b:f (8:34) zu 81 % aus Dioxolanonperoxyd bestand. Die Aktivsauerstoffbestimmung ergab 6.69 % (ber. 6.87).

d) Methode c

Tropfte man dagegen die Lösungen von 1.58 g (20.0 mMol) Pyridin und 3.57 g (20.0 mMol) Säurechlorid in jeweils 15 ccm Petroläther (40°) gleichzeitig unter Rühren bei 0° zu der Lösung von 2.25 g (25.0 mMol) tert. Butylhydroperoxyd in 20 ccm Petroläther, so erhielt man nach 4 Stdn. 2.45 g (53 %) farbloses Öl, das nach dem Flächenverhältnis der Protonen b:f (1.2:8.4) zu 88 % aus Dioxolanonperoxyd bestand. IR: (CCl_4) C=O 1805 cm^{-1} (100 % D), C=O-OO 1780 cm^{-1} (46 % D), O-C=O-M 1740 cm^{-1} (24 % D).

e) Methode h

Unter Rühren ließ man bei 4° zu der Lösung von 1.83 g (10.3 mMol) Säurechlorid in 10 ccm CH_2Cl_2 die Lösung von 0.99 g (11.0 mMol) tert. Butylhydroperoxyd in 10 ccm CH_2Cl_2 eintropfen und spülte über eine Gaseinleitungsfritte 40 Min. mit Stickstoff. Nach dem Aufarbeiten erhielt man 1.30 g (54 %) farbloses Öl, das nach dem IR-Spektrum zu 100 % aus Dioxolanonperoxyd bestand: (CCl_4) C=O 1808 cm^{-1}. Molgewicht: gef. 243 (ber. 232.3)

Reaktion von α-Acetoxy-α-methyl-butyrylchlorid mit 1.5-Dimethyl-1.5-dihydroperoxy-hexan

4.46 g (25.0 mMol) Säurechlorid wurden nach Methode a mit 3.56 g (20.0 mMol) 1.5-Dimethyl-1.5-dihydroperoxy-hexan und 3.22 g (30.0 mMol) 2.6-Lutidin umgesetzt. Nach 2 Stdn. Rühren bei 10° erhielt man 5.21 g (90 %) farbloses Öl mit n_D^{20} = 1.4475, das nach der Abwesenheit der Protonen b im NMR-Spektrum zu 100 % aus Bis(2-peroxy-tert.-butylen-2.5-dimethyl-5-äthyl-1.3-dioxolan-4-on) bestand. IR: (CCl_4) C=O 1803 cm^{-1}. Aktivsauerstoff: 5.74 % (ber. 6.91).

Reaktion von α-Isobutyroxy-α-methyl-butyrylchlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd

5.15 g (25.0 mMol) α-Isobutyroxy-α-methyl-butyrylchlorid ergaben bei der Umsetzung mit 30.0 mMol Pyridin und 40.0 mMol tert.-Butylhydroperoxyd nach Methode a 5.37 g (82 %) farbloses Öl mit n_D^{20} = 1.4314, das nach dem Flächenverhältnis der Protonen c:g im NMR-Spektrum (28:78.5) zu 26 % aus 2-tert.-Butylperoxy-5-methyl--5-äthyl-2-isopropyl-1.3-dioxolan-4-on bestand. IR: (CCl_4) C=O 1800 cm^{-1} (43 % D), C=O-OO 1777 cm^{-1} (94 % D), O-C=O-CH= 1735 cm^{-1} (100 % D).

$C_{13}H_{24}O_5$ (260.3) Ber. 59.98 C 9.29 H
(A 3) Gef. 60.44 C 9.45 H

Die Base 2.6-Lutidin lieferte unter den gleichen Reaktionsbedingungen in 74 % Ausbeute ein farbloses Öl, das nach dem Flächenverhältnis der Protonen c:g (2.2:23.5) zu 91 % aus Dioxolanonperoxyd bestand. IR: (CCl_4) C=O 1800 cm^{-1} (100 % D) C=O-OO 1758 cm^{-1} (42 % D), O-C=O-CH= 1735 cm^{-1} (38 % D). Aktivsauerstoff: 6.09 % (ber. 6.14 %).

Reaktion von α-Acetoxy- α-methyl-valeriansäurechlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd

4.81 g (25.0 mMol) Säurechlorid wurden nach Methode a mit 30.0 mMol Pyridin und 40.0 mMol tert. Butylhydroperoxyd vereinigt. Nach 2 Stdn. Rühren bei 0° erhielt man 5.17 g (84 %) farbloses Öl mit n_D^{20} = 1.4320, das nach dem Vorliegen der Protonen b im NMR-Spektrum zu 100 % aus α-Acetoxy-α-methylvaleriansäure-tert.-butylperoxyester bestand. IR: (CCl_4) C=O-OO 1776 cm^{-1}, O-C=O-M 1742 cm^{-1}.

$C_{12}H_{22}O_5$ (246.3)	Ber.	58.51 C 9.00 H
(A 4)	Gef.	58.75 C 8.84 H

Mit Triäthylamin als Base erhielt man nach Methode f in 63 % Ausbeute ein farbloses Öl, das noch etwas Säurechlorid enthielt. Nach dem Flächenverhältnis der Protonen c:g im NMR-Spektrum (4.2 : 23.4) entstand zu 85 % 2-tert. Butylperoxy-2.5-dimethyl--5-propyl-1.3-dioxolanon-4-on neben offenem Perester. IR: (CCl_4) C=O 1800 cm^{-1}.

Reaktion von α-Acetoxy-α-äthyl-butyrylchlorid mit tert. Butylhydroperoxyd

2.41 g (12.5 mMol) Säurechlorid wurden nach Methode a mit 15.0 mMol Pyridin und 20.0 mMol tert.-Butylhydroperoxyd umgesetzt. Nach 2 Stdn. Rühren bei 0° erhielt man 1.61 g (52 %) farbloses Öl, das nach dem Vorliegen der Protonen f im NMR-Spektrum zu 100 % aus 2-tert.-Butylperoxy-2-methyl-5.5-diäthyl-1.3-dioxolan-4-on bestand. IR: (CCl_4) C=O 1802 cm^{-1}.

$C_{12}H_{22}O_5$ (246.3)	Ber.	58.51 C 9.00 H
(A R 116)	Gef.	59.03 C 8.84 H

Reaktion von α-Acetoxy-α-äthyl-butyrylchlorid mit tert.-Amylhydroperoxyd

4.81 g (25.0 mMol) Säurechlorid lieferten nach Methode a bei der Umsetzung mt 3.22 g (30.0 mMol) 2.6-Lutidin und 4.17 g (40.0 mMol) tert.-Amylhydroperoxyd 5.40 g (83 %) farbloses Öl mit n_D^{20} = 1.4335, das nach dem Vorliegen der Protonen f im NMR-Spektrum zu 100 % aus 2-tert.-Amylperoxy-2-methyl-5.5-diäthyl-1.3-dioxolan-4-on bestand. IR: (CCl_4) 1800 cm^{-1}. Aktivsauerstoff: 5.86 % (ber. 6.14 %).

Reaktion von α-Benzoyloxy-α-äthyl-butyrylchlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd

2.62 g (10.3 mMol) Säurechlorid wurden nach Methode a mit 0.97 g (12.3 mMol) Pyridin und 1.48 g (16.4 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd umgesetzt. In 53 % Ausbeute erhielt man 1.69 g viskoses Öl, das nach dem Flächenverhältnis der Protonen c:g im NMR-Spektrum (22:11.9) zu 35 % aus 2-tert.-Butylperoxy-5.5-diäthyl-2-phenyl-1.3-dioxolan-4-on bestand. IR: (CCl_4) C=O 1807 cm^{-1} (68 % D), C=O-OO 1784 cm^{-1}, 1760 cm^{-1} (65 % D), O-C=O-Ph 1722 cm^{-1} (100 % D).

Reaktion von α-Propionyloxy-α-äthyl-butyrylchlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd

5.17 g (25.0 mMol) Säurechlorid wurden nach Methode a mit 30.0 mMol Pyridin und 40.0 mMol tert.-Butylhydroperoxyd umgesetzt. Nach dem Aufarbeiten erhielt man 4.89 g (75 %) farbloses Öl mit $n_D^{20} = 1,4358$, das nach dem Flächenverhältnis der Protonen c:g im NMR-Spektrum (32.5:87.5) zu 73 % aus 2-tert.-Butylperoxy-2.5.5-triäthyl-1.3-dioxolan-4-on bestand. IR: (CCl_4) C=O 1800 cm^{-1} (100 % D), C=O-OO 1773 cm^{-1} (55 % D), O-C=O-CH_2- 1737 cm^{-1}, 1718 cm^{-1} (63 % D).

$C_{13}H_{24}O_5$ (260.3) Ber. 59.98 C 9.29 H
(A 9) Gef. 60.40 C 9.06 H

Mit der Base Triäthylamin erhielt man unter den gleichen Reaktionsbedingungen ein farbloses Öl, das nach dem Flächenverhältnis der Protonen c:g im NMR-Spektrum (19:81) zu 81 % aus Dioxolanonperoxyd bestand; Ausbeute: 52 %. IR: (CCl_4) C=O 1800 cm^{-1} (100 % D), O-C=O-CH_2- 1744, 1720 cm^{-1} (91 % D).

Reaktion von α-Acetoxy-α-methyl-caprylsäurechlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd

5.87 g (25.0 mMol) Säurechlorid wurden mit 30.0 mMol Pyridin und 40.0 mMol tert.-Butylhydroperoxyd nach Methode a umgesetzt. In 87 % Ausbeute erhielt man 6.25 g farbloses Öl mit $n_D^{20} = 1.4373$, das nach dem Vorliegen der Protonen b im NMR-Spektrum zu 100 % aus α-Acetoxy-α-methyl-caprylsäure-tert.-butylperoxyester bestand. IR: (CCl_4) C=O-OO 1776 cm^{-1} O-C=O-M 1740 cm^{-1}.

$C_{12}H_{28}O_5$ (288.4) Ber. 62.47 C 9.79 H
(A 11) Gef. 62.92 C 9.67 H

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen erhielt man mit 2.6-Lutidin als Base in 63 % Ausbeute ein farbloses Öl mit n_D^{20} = 1.4320, das nach dem Flächenverhältnis der Protonen b:f (4:23) zu 85 % aus 2-tert.-Butylperoxy-2.5-dimethyl-5-hexyl-1.3-dioxolan-4-on bestand. IR: (CCl_4) C=O 1804 cm^{-1} Aktivsauerstoff: 5.25 % (ber. 5.54 %).

Reaktion von α-Acetoxy-α,ß-dimethyl-butyrylchlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd

4.81 g (25.0 mMol) Säurechlorid wurden nach Methode a mit 30.0 mMol Pyridin und 40.0 mMol tert.-Butylhydroperoxyd umgesetzt. Nach dem Aufarbeiten erhielt man 4.35 g (71 %) farbloses Öl mit n_D^{20} = 1.4300, das nach dem Flächenverhältnis der Protonen b:f im NMR-Spektrum (5.8:24.3) zu 81 % aus 2-tert.-Butylperoxy-2.5-dimethyl-5-isopropyl-1.3-dioxolan-4-on bestand. IR: (CCl_4) C=O 1800 cm^{-1} (100 % D), C=O-OO 1772 cm^{-1} (49 % D), O-C=O-M 1732 cm^{-1} (42 % D).

$C_{12}H_{22}O_5$ (246.3) Ber. 58.51 C 9.00 H
(A 8) Gef. 58.80 C 9.06 H

Unter denselben Reaktionsbedingungen erhielt man unter Verwendung von 2.6-Lutidin bzw. Triäthylamin als Base ein farbloses Öl mit n_D^{20} = 1.4280, das nach dem IR-Spektrum (C=O 1800 cm^{-1}) zu 100 % aus Dioxolanonperoxyd bestand.

Reaktion von α-Acetoxy-cyclohexancarbonsäurechlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd

a) 3.07 g (15.0 mMol) Säurechlorid wurden mit 1.27 g (16.0 mMol) Pyridin und 2.25 g (25.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd nach Methode a umgesetzt. Nach dem Aufarbeiten erhielt man 2.71 g (70 %) farbloses Öl, das nach dem Flächenverhältnis der Protonen c:g (27:68) zu 72 % aus 2-tert.-Butylperoxy-2-methyl-5.5-pentamethylen-1.3-dioxolan-4-on bestand. IR: (Film) C=O 1803 cm^{-1} (100 % D), O-C=O-M 1742 cm^{-1} (44 % D).

b) 10.2 g (49.8 mMol) Säurechlorid wurden innerhalb 7 Min. unter kräftigem Rühren bei 0° zu der Lösung von 3.20 g (80.0 mMol) Natriumhydroxyd und 7.28 g (80.8 mMol) tert.-Butyl-hydroperoxyd eingetropft. Nach einer Stde. Rühren wurde in Petroläther (40°) aufgenommen und, wie beschrieben gereinigt. Man erhielt dabei 8.37 g (65 %) farbloses Öl, das nach dem IR-Spektrum zu 100 % aus Dioxolanon-

peroxyd bestand. (Film: C=O 1800 cm^{-1})

$C_{13}H_{22}O_5$ (258.3) Ber. 60.44 C 8.59 H
(A R 115) Gef. 60.72 C 8.48 H

c) 5.12 g (25.0 mMol) Säurechlorid wurden nach Methode a mit 30.0 mMol 2.6-Lutidin und 40.0 mMol tert.-Butylhydroperoxyd umgesetzt. In 65 % Ausbeute erhielt man 4.19 g farbloses Öl mit n_D^{20} = 1.4500, das nach dem Vorliegen der Protonen f im NMR-Spektrum zu 100 % aus Dioxolanonperoxyd bestand. IR: (CCl_4) C=O 1798 cm^{-1}. Nach längerem Stehen im Eisschrank kristallisierte das Peroxyd zu breiten Plättchen aus, die bei Raumtemperatur wieder schmolzen. Aktivsauerstoff: 5.78 % (ber. 6.18 %).

Reaktion von α-Propionyloxy-cyclohexancarbonsäurechlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd

---

2.90 g (13.3 mMol) α-Propionyloxy-cyclohexancarbonsäurechlorid wurden mit 1.26 g (15.9 mMol) Pyridin und 1.90 g (21.2 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd nach Methode a vereinigt. Nach dem Aufarbeiten erhielt man 2.51 g (69 %) farbloses Öl mit n_D^{20} = 1.4549, das nach dem Flächenverhältnis der Protonen c:g im NMR-Spektrum (85:71.5) zu 54 % aus 2-tert.-Butylperoxy-2-äthyl-5.5-pentamethylen-1.3-dioxolan-4-on bestand. IR: (CCl_4) C=O 1790 cm^{-1} (100 % D), C=O-OO 1768 cm^{-1} (81 % D), O-C=O-CH_2- 1730 cm^{-1} (82 % D).

$C_{14}H_{24}O_5$ (272.3) Ber. 61.74 C 8.88 H
(A 7) Gef. 61.52 C 8.65 H

Reaktion von α-Isobutyroxy-cyclohexancarbonsäurechlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd

---

5.82 g (25.0 mMol) Säurechlorid ergaben bei der Umsetzung mit 30.0 mMol Pyridin und 40.0 mMol tert.-Butylhydroperoxyd nach Methode a 5.34 g (74 %) farbloses Öl, das nach dem IR-Spektrum zu etwa 50 % aus 2-tert.-Butylperoxy-2-isopropyl-5.5-pentamethylen-1.3-dioxolan-4-on bestand. IR: (CCl_4) C=O 1797 cm^{-1} (100 % D), O-C=O-CH= 1738 cm^{-1} (97 %D).

Reaktion von α-Acetoxy-cyclopentancarbonsäurechlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd

2.54 g (13.3 mMol) Säurechlorid wurden unter kräftigem Rühren bei 0° innerhalb 3 Min. zu der Lösung von 0.80 g (20.0 mMol) Natriumhydroxyd und 1.80 g (20.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd in 25 ccm Wasser eingetropft. Beim Aufarbeiten nach einer Stde. Rühren isolierte man 1.44 g (44 %) farbloses Öl, das nach dem IR-Spektrum zu 100 % aus 2-tert.-Butylperoxy-2-methyl-5.5-tetramethylen-1.3-dioxolan-4-on bestand. IR: (Film) C=O 1805 cm^{-1}.

$C_{12}H_{20}O_5$ (244.3) Ber. 59.00 C 8.25 H
(A R 114) Gef. 58.62 C 8.18 H

Reaktion von α-Methyl-α-phenacetoxy-butyrylchlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd

5.09 g (20.0 mMol) Säurechlorid wurden nach Methode h mit 1.98 g (22.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd umgesetzt. Nach dem Aufarbeiten erhielt man 3.31 g (54 %) farbloses Öl mit n_D^{20} = 1.4795, das nach dem IR-Spektrum zu etwa 90 % aus 2-tert.-Butylperoxy-5-methyl-5-äthyl-2-benzyl-1.3-dioxolan-4-on bestand. IR: (CCl_4) C=O 1802 cm^{-1} (100 % D), O-C=O-CH_2- 1730 cm^{-1} (15 % D). Aktivsauerstoff: (Ber. 5.20 %) 4.9 %.

Reaktion von α-Methyl-α-p-methoxyphenacetoxy-butyrylchlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd

5.70 g (20.0 mMol) Säurechlorid ergaben bei der Umsetzung mit 1.98 g (22.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd nach Methode h 2.74 g (40 %) farbloses Öl mit n_D^{20} = 1.4855, das nach dem IR-Spektrum zu 100 % aus 2-tert.-Butylperoxy-5-methyl-5-äthyl-2-p-methoxybenzyl-1.3-dioxolan-4-on bestand. IR: (CCl_4) C=O 1804 cm^{-1}.

Setzte man jedoch 4.27 g (15.0 mMol) Säurechlorid mit 1.18 g (15.0 mMol) Pyridin und 1.53 g (17.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd nach Methode a um, so erhielt man 3.00 g (59 %) farbloses Öl mit n_D^{20} = 1.4872, das nach dem Flächenverhältnis der Protonen b:f (6:12) zu 67 % aus Dioxolanonperoxyd bestand. IR: (CCl_4) C=O 1804 cm^{-1} (100 % D), O-C=O-CH_2- 1735 cm^{-1} (64 % D).

Reaktion von α-Methyl-α-p-chlorphenacetoxy-butyrylchlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd

5.78 g (20.0 mMol) Säurechlorid ergaben bei der Umsetzung mit 1.98 g (22.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd nach Methode h 3.21 g (47 %) farbloses Öl, das nach dem IR-Spektrum zu etwa 85 % aus 2-tert.-Butylperoxy-5-methyl-5-äthyl-2-p-chlorbenzyl-1.3-dioxolan-4-on bestand. IR: (CCl_4) C=O 1808 cm^{-1} (100 % D), O-C=O-CH_2- 1735 cm^{-1} (19 % D).

Setzte man jedoch nach Methode a 4.34 g (15.0 mMol) Säurechlorid mit 1.53 g (17.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd und 1.18 g (15.0 mMol) Pyridin um, so erhielt man 3.25 g (63 %) farbloses Öl mit n_D^{20} = 1.4900, das nach dem Flächenverhältnis der Protonen b:f (12:15) zu 56 % aus Dioxolanonperoxyd bestand. IR: (CCl_4) C=O 1805 cm^{-1} (100 % D), O-C=O-CH_2- 1736 cm^{-1} (75 % D).

Reaktion von Acetyl-salicylsäurechlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd

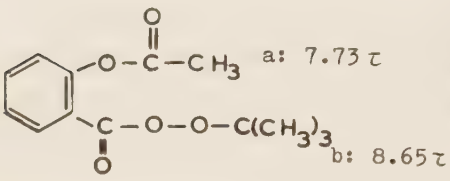
3.60 g (40.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd wurden nach Methode f mit 4.96 g (25.0 mMol) Säurechlorid und 2.37 g (30.0 mMol) Pyridin umgesetzt. Beim Aufarbeiten nach einer Stde. Rühren erhielt man neben farblosem öligem Perester auch wieder Säurechloridkristalle zurück. Die Ausbeute an reinem Perester mit n_D^{20} = 1.4990 betrug 1.30 g (21 %). IR: (CCl_4) C=O 1810 cm^{-1} (38 % D), C=O-OO 1770 cm^{-1} (100 % D), O-C=O-M 1755 cm^{-1} (100 % D). Nach dem Vorliegen der Protonen a im NMR-Spektrum entstand zu 100 % Acetylsalicylsäure-tert.-butylperoxyester.

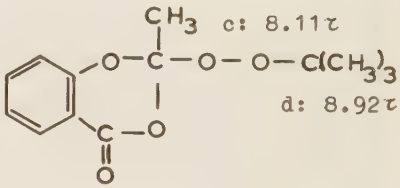
$C_{13}H_{16}O_5$ (252.3) Ber. 61.89 C 6.39 H
(A 13) Gef. 62.41 C 6.26 H

Bei Verwendung von 2.6-Lutidin als Base (Methode a) erhielt man als Hauptprodukt ebenfalls offenkettigen Perester. Nach dem Flächenverhältnis der Protonen a:c (20.5:1.8) entstand zu etwa 8 % cyclisches Produkt.

Setzte man nach Methode h 3.00 g (15.2 mMol) Acetylsalicylsäurechlorid mit 2.00 g (22.2 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd um, so erhielt man beim Aufarbeiten nach 4 Stdn. 1.94 g (51 %) farbloses Öl mit n_D^{20} = 1.4941 (Analyse 86: Gef. 61.49 C, 6.46 H), (ber. 61.89 C, 6.39 H).
Nach dem Vorliegen einer einzigen C=O-Bande bei 1755 cm^{-1} (CCl_4) sowie

der Verschiebung der Methyl- und tert.-Butylprotonen nach höherem Feld im NMR-Spektrum entstand zu 100 % das cyclische Peroxyd.





Reaktion von Acetylmilchsäurechlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd[a]

1.47 g (9.78 mMol) Säurechlorid wurden nach Methode h mit 1.33 g (14.8 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd umgesetzt und ergaben beim Aufarbeiten nach 2 Stdn. 0.79 g (40 %) fast farbloses Öl mit n_D^{20} = 1.4165, das sich unter 0° kristallisieren ließ. Nach dem Vorliegen der Protonen f im NMR-Spektrum entstand zu 100 % 2-tert.-Butylperoxy-2.5-dimethyl-1.3-dioxolan-4-on. IR: (CCl_4) C=O 1811 cm^{-1}. Aktivsauerstoff: 7.71 % (ber. 7.82).

Reaktion von Acetylglykolsäurechlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd[a]

1.33 g (9.78 mMol) Säurechlorid wurden unter den obigen Bedingungen mit 1.33 g (14.8 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd umgesetzt. Nach dem Aufarbeiten - ohne jedoch zu chromatographieren[b] - erhielt man 0.65 g (35 %) fast farbloses Öl mit n_D^{20} = 1.4180, das nach dem Vorliegen der Protonen f im NMR-Spektrum zu 100 % aus 2-tert.-Butylperoxy-2-methyl-1.3-dioxolan-4-on bestand. IR: (CCl_4) C=O 1818 cm^{-1} (100 % D), 1778 cm^{-1} (30 % D). Aktivsauerstoff: 8.66 % (ber. 8.41 %).

---

a Die experimentelle Ausführung verdanke ich Frau I. Mayer-Ruthardt.

b Der entsprechende offene Perester zersetzte sich beim Chromatographieren.[11]

3a) Reinigung der Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach der unten beschriebenen Vorreinigung über eine 1.5 m lange, versilberte Füllkörperkolonne unter nachgereinigtem Stickstoff fraktioniert.

Äthylbenzol

wurde so oft mit frischer konz. Schwefelsäure gerührt, bis die Säureschicht farblos blieb. Nach Waschen mit Natriumbicarbonatlösung und Trocknen über $CaCl_2$ wurde über Natrium destilliert. Sdp. 135.5°.

Toluol

schüttelte man mit konz. Schwefelsäure bis diese farblos blieb. Nach Waschen und Trocknen (vgl. Äthylbenzol) wurde über CaH_2 destilliert. Sdp. 110°.

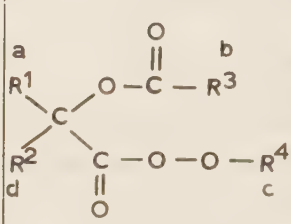
Dekalin

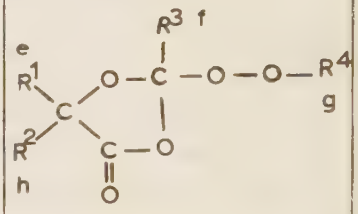
wurde über $CaCl_2$ getrocknet und anschließend destilliert. Sdp. 60-66°/10 Torr.

Tetralin

wurde über $CaCl_2$ getrocknet und anschließend destilliert. Sdp 67-70°/10 Torr.

Tabelle 8: τ-Werte[z]

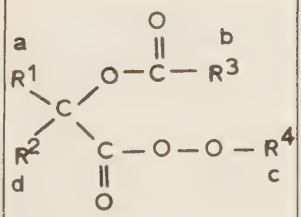
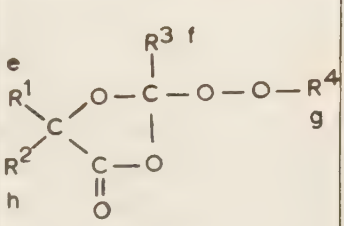


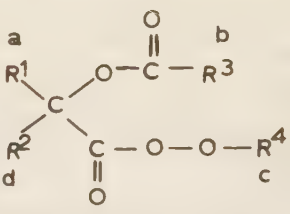
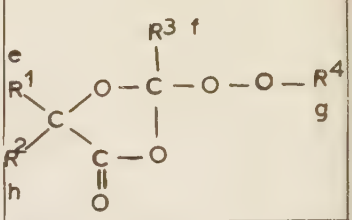


	Perester		Dioxolanonperoxyd	
[y] $R^1 = R^2$ $R^3 = M$ = H R^4 = t.Bu	a = d = 5.27 (1)	b 7.76 c 8.63	e = h = 5.69 (2)	f 8.33 g 8.75
[y] R^1 = M R^3 = M R^2 = H R^4 = t.Bu	a 8.55 (2) d 5.00 (4)	b 7.92 c 8.72	e 8.47 (2) h 5.11 (4)	f 8.19 g 8.71
R^1 = Ph R^3 = M R^2 = H R^4 = t.Bu	a 2.6 d 4.17	b 7.88 c 8.82	e 2.52 h 4.29	f 8.09 g 8.65
$R^1 = R^2$ R^3 = M = M R^4 = t.Bu		b 7.97	e 8.58 h 8.48	f 8.34 g 8.76
R^1 = M R^3 = M R^2 = Ät R^4 = t.Bu	a 8.42 d(CH_2) 8.0-8.25 d(M) 8.9-9.2	b 7.92	e 8.5	f 8.33 g 8.75

[z] Die Abkürzungen bedeuten: M = Methyl, Ät = Äthyl, Pr. = Propyl, I-pr. = Isopropyl, t.Bu = tert.Butyl, t.Am = tert.Amyl, Hex= n- Hexyl, Ph = Phenyl

[y] Die τ-Werte der beiden offenen Perester wurden von Frau I. Mayer-Ruthardt ermittelt.[11]

		
R^1 = M R^3 = I-pr	a 8.45 b(CH) 7.25-7.85	e 8.5 f(CH) 7.7-8.2
	b (M) 8.85-8.95	f (M) 8.89-9.16
R^2 = Ät R^4 = t. Bu	d(CH_2) 8.05-8.36 c 8.73	g 8.77
	d (M) 9.0-9.2	
R^1 = M R^3 = M	a 8.42 b 7.95	e 8.5 f 8.33
R^2 = Pr R^4 = t. Bu	d(CH_2) 8.0-8.25 c 8.65	g 8.75
	d(CH_2) 8.5-8.7	
	d(M) 8.92-9.15	
R^1 = Ät R^3 = M		e(CH_2) 8.0-8.22 f 8.32
		e(M) 8.0-9.23
R^2 = R^1 R^4 = t. Bu		h=e g 8.76
R^1 = Ät R^3 = M		e(CH_2) 7.96-8.25 f 8.32
		e (M) 8.93-9.28
R^2 = R^1 R^4 = t. Am		g 8.81
R^1 = Ät R^3 = Ph	a(CH_2) 7.58-8.03 b 1.9-2.8	
	a(M) 8.92-9.22	
R^2 = R^1 R^4 = t. Bu	c 8.62	g 8.72

		
R^1 = Ät R^3 = Ät $R^2 = R_1$ R^4 = t. Bu	c 8.7	e(CH_2) 8.08-8.48 f(CH_2) 7.55-8.0 e(M) 9.05-9.27 f(M) 8.83-9.02 g 8.75
R^1 = M R^3 = M R^2 = Hex R^4 = t-Bu	a 8.46 b 7.98 d (M) 9.0-9.2 c 8.72	e 8.51 f 8.34 g 8.75
R^1 = M R^3 = M R^2 = I-pr R^4 = t. Bu	a 8.52 b 7.96 c 8.71	e 8.53 f 8.33 h(CH) 7.7-8.2 g 8.75 h (M) 8.9-9.12
H R^3 = M R^4 = t. Bu		e 7.95 8.55 f 8.34 g 8.77
H R^3 = Ät R^4 = t. Bu	c 8.73	e 8.0-8.5 f(CH_2) 7.6-7.95 f (M) 8.85-9.1 g 8.78
H R^3 = M R^4 = t. Bu		e 7.7-8.2 f 8.33 g 8.74
R^1 = M R^3 = CH_2-C$_6$H$_5$ R^2 = Ät R^4 = t. Bu		e 8.55 f(CH_2) 6.83 g 8.78
R^1 = M R^3 = CH_2-C$_6$H$_4$-OCH_3 a 8.5 b(CH_2) 6.56 R^2 = Ät R^4 = t. Bu		e 8.58 f(CH_2) 6.92 g 8.78
R1 = M R^3 = CH_2-C$_6$H$_4$-Cl a 8.48 b(CH_2) 6.49 R^2 = Ät R^4 = t. Bu		e 8.53 f(CH_2) 6,86 g 8.78

3b) Kinetische Untersuchungen

Die bei der Zersetzung der Dioxolanonperoxyde entstehenden Produkte[a] verboten eine IR-spektroskopische Verfolgung der Kinetik an Hand der Abnahme der C=O-Bande im IR. Auch Radikalabfangversuche mit Jod erschienen nicht geeignet[b], da bei den hohen Zersetzungstemperaturen (170°) Jod bereits in beträchtlichem Ausmaß mit Lösungsmittelmolekülen reagierte. Für eine Untersuchung der Kinetik, ferner auch als leicht zugängliches Reinheitskriterium mußte daher ein Peroxydtitrationsverfahren ausgearbeitet werden.

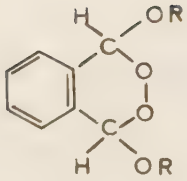
Unter den Methoden zur Bestimmung des Aktivsauerstoffs[63] hat sich praktisch nur das jodometrische Verfahren durchgesetzt, da es allgemein große Anwendungsbreite mit Genauigkeit verbindet. Fast alle Peroxyde setzen aus angesäuerter Kaliumjodidlösung Jod in Freiheit, jedoch ist die Geschwindigkeit der Reaktion außerordentlich verschieden; insbesondere sterisch gehinderte Peroxyde reagieren bisweilen sehr langsam. Die einzelnen Verfahren unterscheiden sich meist nur durch die Art des verwendeten Lösungsmittels: Eisessig[64, 65], Alkohol, insbesondere Isopropanol[66, 67], und Essigsäureanhydrid[68]. tert.-Butylperoxyester[69] reagieren in Eisessig/Aceton sehr langsam mit Natriumjodid (3-4 Stdn.), aber durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure konnten Blomquist und Bernstein[70] die Reaktionszeit wesentlich herabsetzen (1/2 - 1 Stde.). Schließlich gelang es Silbert und Swern[71] durch Zugabe einer Spur Eisen-III-chlorid als Katalysator die Titration in Eisessig noch weiter zu verbessern. Die Bestimmung von Di-tert.-butylperoxyd gelang Dickey und Mitarbeitern[72] innerhalb 25 Min. bei 60° in Eisessig/56 % Jodwasserstoffsäure unter Schutzgas.

Größere Schwierigkeiten machen dagegen tert.-Butylperorthoester. S. J. Lapporte[8] untersuchte am Beispiel des α,α-Dimethoxy-α-tert.-butylperoxy-toluols die Verfahren von Blomquist (73), Wagner (67), Dickey (72) und Silbert (71) und gelangte in allen Fällen zu irreführenden Ergebnissen; wie Milas[69] und Bartlett[74] interpretierte er diese Schwierigkeiten durch säurekatalysierte Umlagerungen. Rieche[75] konnte

---

[a] s. S. 75

[b] s. S. 96



für seine aus o-Phthaldialdehyden dargestellten Peroxyde ebenfalls kein geeignetes jodometrisches Verfahren finden. Angewendet auf die hier dargestellten Dioxolanonperoxyde, lieferte die Eisessig/Jodwasserstoffmethode zu hohe Aktivsauerstoffwerte. Auch das Verfahren von Bartlett[76] - Verseifen mit 2n $NaOCH_3$ und anschließende Freisetzung von Jod in Isopropanol - führte zu unbefriedigenden Ergebnissen. Die Methode von Silbert - ergänzt durch 30 Min. Kochen mit 2n HCl - bewährte sich bei den offenen α-Acetoxycarbonsäure-tert.-butylperoxyestern, im Falle der Dioxolanonperoxyde versagte sie jedoch ebenfalls und lieferte zu niedrige Aktivsauerstoffwerte.

Es mußte also ein Mittelweg gefunden werden, um einerseits durch zu starke Säuren - 56 % Jodwasserstoffsäure - die oben erwähnten Umlagerungen zu vermeiden und andererseits die zu milden Bedingungen von 2n HCl zu steigern.

Auf Grund von Literaturbeobachtungen[63] - die Oxydation des Jodidions verläuft um so schneller, je geringer der Wassergehalt des verwendeten Lösungsmittels ist - wurde nun gänzlich wasserfrei gearbeitet.

Titration in Isopropanol·HCl/Eisessig

Als geeignetes Reaktionsmilieu bot sich Isopropanol an, in das aus einer Bombe so lange getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet wurde, bis die Gewichtszunahme etwa 2.5 Äquivalenten entsprach. Um die Blindwerte klein zu halten,wurden sämtliche Lösungsmittel mit Kohlendioxyd gespült und so etwa gelöster Sauerstoff vertrieben. Vorteilhaft erwies sich dabei die Verwendung von Trockeneisstückchen. Nun wurden 0.3-0.5 mMol Dioxolanonperoxyd in einen mit Kohlendioxyd gespülten 100-ml-Kolben eingewogen; nach Zugabe von 2 Spatelspitzen (400-500 mg) Natriumjodid reinst versetzte man mit 15 ccm einer Lösung von 0.002 % $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$ in Eisessig und schließlich 20 ccm der oben dargestellten Isopropanol·HCl-Lösung. Der Kolben wurde an einen Rückflußkühler mit Tropftrichter angeschlossen, mit einigen Trockeneisstückchen versetzt und nun unter magnetischem Rühren 25-30 Min. im Ölbad bei 95° gehalten; währenddessen ließ man über den Tropftrichter langsam 10 ccm Isopropanol eintropfen. Zum Schluß wurde über den Tropftrichter mit 15 ccm Isopropanol nachge-

spült, mit etwas Trockeneis versetzt und im Wasserbad abgekühlt. Mittels eines Korkringes wurde der Kolben auf einen Magnetrührer gesetzt und nach Zugabe von 15 ccm Wasser - ohne Zusatz von Stärke - mit 0.1 n $Na_2S_2O_3$ bis zum Verschwinden der letzten Gelbfärbung titriert. Der Gehalt an Aktivsauerstoff errechnet sich nach folgender Beziehung:

$$\% \text{ Aktivsauerstoff} = \frac{C \cdot \text{Normalität der Thiosulfat-Lsg.} \cdot 0.8}{\text{Einwaage (g)}}$$

C = ccm Thiosulfat - ccm Thiosulfatverbrauch der Blindprobe.

Bestimmung der Halbwertszeit des 2-tert.-Butylperoxy-2.5.5.-trimethyl-1.3-dioxolan-4-ons bei 120° in Äthylbenzol

Die Titration in Isopropanol·HCl/Eisessig ließ sich auch durch Verdünnen der Lösung mit 5 bzw. 10 ccm stickstoffgesättigtem Äthylbenzol (Fluka purissimum) durchführen; als Blindwerte erhielt man dabei 2.15 bzw. 3.7 ml 0.1 n $Na_2S_2O_3$. Proben von je 5 oder 10 ccm von 0.067 bis 0.152 molaren Lösungen des Peroxyds in Äthylbenzol wurden in trockene, saubere Reagenzgläser (0.9 cm Durchmesser, Länge 10 cm) verteilt, die bereits zu Ampullen ausgezogen und mit Lampenstickstoff gespült waren. Die Ampullen wurden unter Lampenstickstoff abgeschmolzen, in einem Drahtgestell mit je einer Schraubenmutter beschwert und dann in einen Öl-Thermostaten ($120^\circ \pm 0.3^\circ$) eingetaucht. Zu definierten Zeiten wurden nun die Ampullen entnommen, in einem Kältebad von etwa -70° abgeschreckt und titrimetrisch auf ihren Peroxydgehalt analysiert. Beim Auftragen von $\log (c_o/c)$ über t - dabei bedeutet c_o die Peroxydkonzentration der ersten Probe, c diejenige der weiteren Proben und t die Zeit in Sek. - erhält man Gerade, aus deren Steigung die monomolekulare RG-Konstante k_1 sich nach folgender Gleichung errechnet:

$$k_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{c_o}{c} \quad (\text{Sek.}^{-1})$$

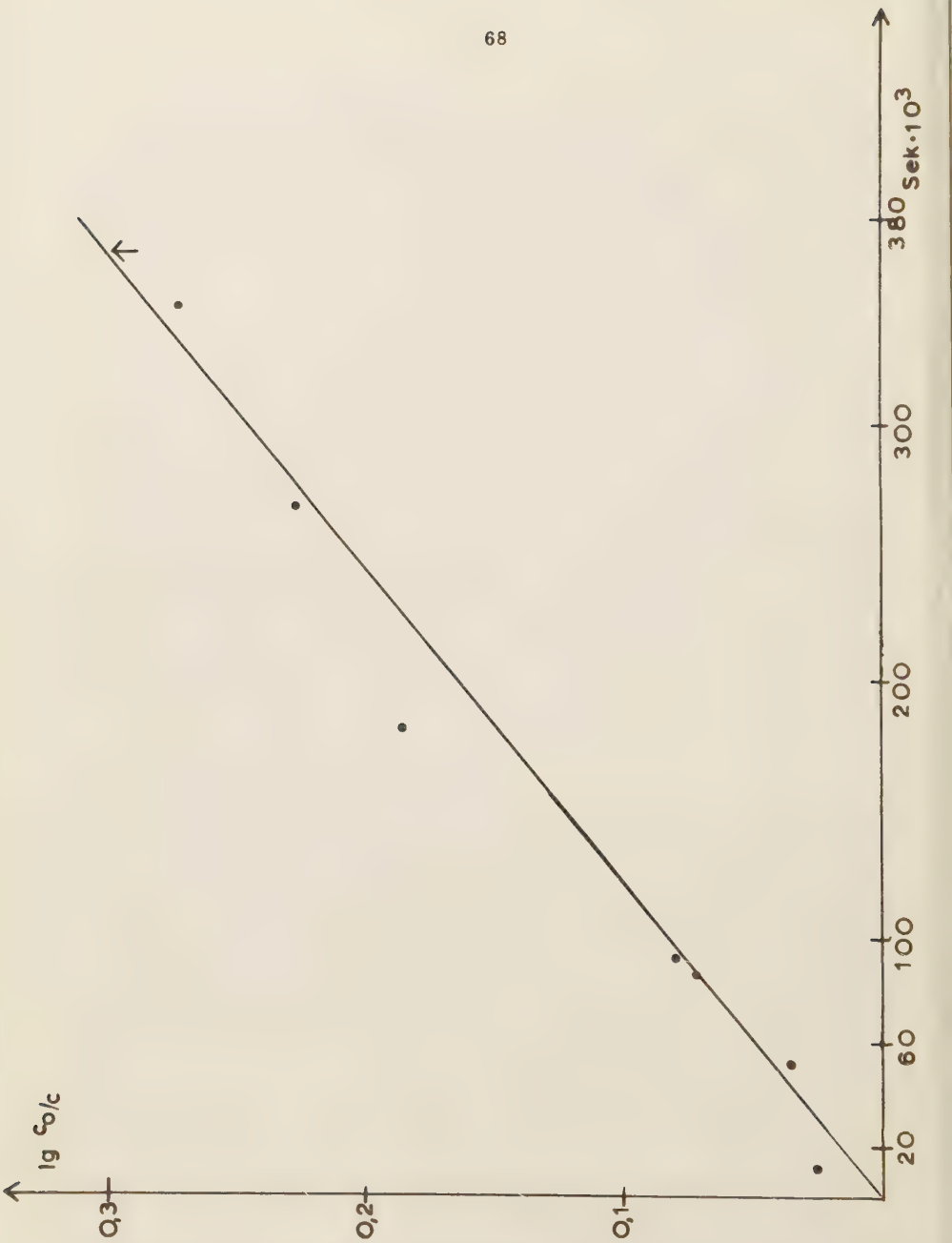


Abb. 1: Bestimmung der Halbwertszeit des 2-tert.-Butylperoxy-2.5.5-trimethyl-1.3-dioxolan-4-ons bei 120° in Äthylbenzol

Probe	Zeit t (Sek. 10^3)	Einwaage/ Äthylbenzol (mg/ccm = c_o)	korr. Auslauf (ml)	% Peroxyd	c (mg)	log (c_o/c)
1	0	124.2/5[a]	11.05	7.13	= c_o	0
2	12.6	111.4/5	9.55	6.71	107	0.027
3	52.2	113/5	9.25	6.55	103.8	0.037
4	86.4	73.5/5	5.55	6.04	62.2	0.072
5	93.6	165.6/5	12.3	5.94	138	0,08
6	183.4	220.5/10	12.8	4.65	144	0.186
7	270	180.1/10	9.55	4.24	107	0.227
8	349	123.9/5	5.9	3.81	66	0.274

$$k_1 = \frac{2.303 \cdot 0.300^{b}}{368 \cdot 10^3} = 1.880 \cdot 10^{-6}\ (\text{Sek}^{-1}) \text{ bei } 120.0^{o}$$

Die Halbwertszeit errechnet sich aus der Beziehung: $k_1 = \frac{\ln 2}{t/2}$

Gef.: 102 Stdn.

Bestimmung der Aktivierungsparameter der Thermolyse des 2-tert.-Butylperoxy-5-methyl-5-äthyl-2-isopropyl-1.3-dioxolan-4-ons

Bestimmung der Halbwertszeit bei $172.3^{o} \pm 0.25^{o}$ in Dekalin
Einwaage: 962.1 mg Peroxyd/40 ml Dekalin = $9.23 \cdot 10^{-2}$ Mol/l
Nach der oben beschriebenen Weise wurden Ampullen mit jeweils 3 ml Peroxydlösung in einem Öl-Thermostaten zersetzt. Als Anfangskonzentration galt die durch Titration bestimmte Peroxydkonzentration der ersten Probe.

---

[a] Bei der ersten Kinetik wurden für die einzelnen Proben verschiedene Konzentrationen gewählt.

[b] Ideale Punkte der Geraden

Probe	Zeit t ($Sek \cdot 10^2$)	0.1 n $Na_2S_2O_3$ (ml)	Peroxyd (mg)	c (mg/ml)	$\log(c_o/c)$
1	0	4.88	63.5	21.17 = c_o	0.000
2	12	3.74	48.6	16.2	0.116
3	24	2.5	32.5	10.8	0.292
4	36	1.68	21.9	7.3	0.462
5	45	1.42	18.5	6.2	0.534
6	54	1.04	13.6	4.5	0.671

$$k_1 = \frac{0.74 \cdot 2.303}{6000} = 2.84 \cdot 10^{-4} \quad (Sek^{-1})$$

t/2 = 2440 Sek. = 40.7 Min.

Unter denselben Bedingungen erhielt man in Diphenyläther eine Halbwertszeit von 40.1 Min.

Bestimmung der Halbwertszeit bei $159.9^o \pm 0.25^o$

Einwaage: 1237.9 mg Peroxyd/60 ml Dekalin = $7.91 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

Jede Ampulle enthielt 3 ml Peroxydlösung

Probe	Zeit t ($Sek \cdot 10^2$)	0.1 n $Na_2S_2O_3$ (ml)	Peroxyd (mg)	c (mg/ml)	$\log(c_o/c)$
1	0	4.18	54.3	18.1 = c_o	0.000
2	13.2	3.8	49.4	16.5	0.041
3	30	3.16	41.1	13.7	0.121
4	48	2.78	36.0	12.0	0.176
5	87	1.90	24.6	8.2	0.344
6	126	1.50	19.4	6.5	0.445

$$k_1 = \frac{0.45 \cdot 2.303}{12000} = 8.636 \cdot 10^{-5} \quad (Sek^{-1})$$

t/2 = 8027 Sek. = 134 Min.

Bestimmung der Halbwertszeit bei $165.1^o \pm 0.25^o$

Einwaage: s. oben

Probe	Zeit t ($Sek \cdot 10^2$)	0.1 n $Na_2S_2O_3$ (ml)	Peroxyd (mg)	c (mg/ml)	$\log(c_o/c)$
1	0	4.00	52.0	17.33 = c_o	0.000
2	12.6	3.30	42.9	14.3	0.084
3	24	3.00	39.0	13.0	0.125
4	42	2.34	30.4	10.1	0.234
5	66	1.64	21.3	7.1	0.388
6	102	1.08	14.0	4.68	0.570

$$k_1 = \frac{0.68 \cdot 2.303}{12\,000} = 1.305 \cdot 10^{-4} \quad (Sek^{-1})$$

t/2 = 5312 Sek. = 88.5 Min.

Bestimmung der Halbwertszeit bei $176.6^{\circ} \pm 0.25^{\circ}$

Einwaage: 850.5 mg Peroxyd/40 ml Dekalin = $8.15 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

Jede Ampulle enthielt 3 ml Peroxydlösung.

Probe	Zeit t ($Sek \cdot 10^2$)	0.1 n $Na_2S_2O_3$ (ml)	Peroxyd (mg)	c (mg/ml)	$\log(c_o/c)$
1	0	4.14	53.8	17.7 = c_o	0.000
2	3	3.66	47.6	15.7	0.049
3	6	3.22	41.8	13.9	0.106
4	12	2.54	33.0	11.0	0.206
5	18	1.90	24.7	8.2	0.335
6	27	1.40	18.2	6.1	0.463

$$k_1 = \frac{0.525 \cdot 2.303}{3000} = 4.030 \cdot 10^{-4} \quad (Sek^{-1})$$

t/2 = 1720 Sek. = 28.7 Min.

Bestimmung der Halbwertszeit bei $180.5^{\circ} \pm 0.25^{\circ}$

Einwaage: 1932.3 mg Peroxyd/80 ml Dekalin = $9.27 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

Jede Ampulle enthielt 3 ml Peroxydlösung.

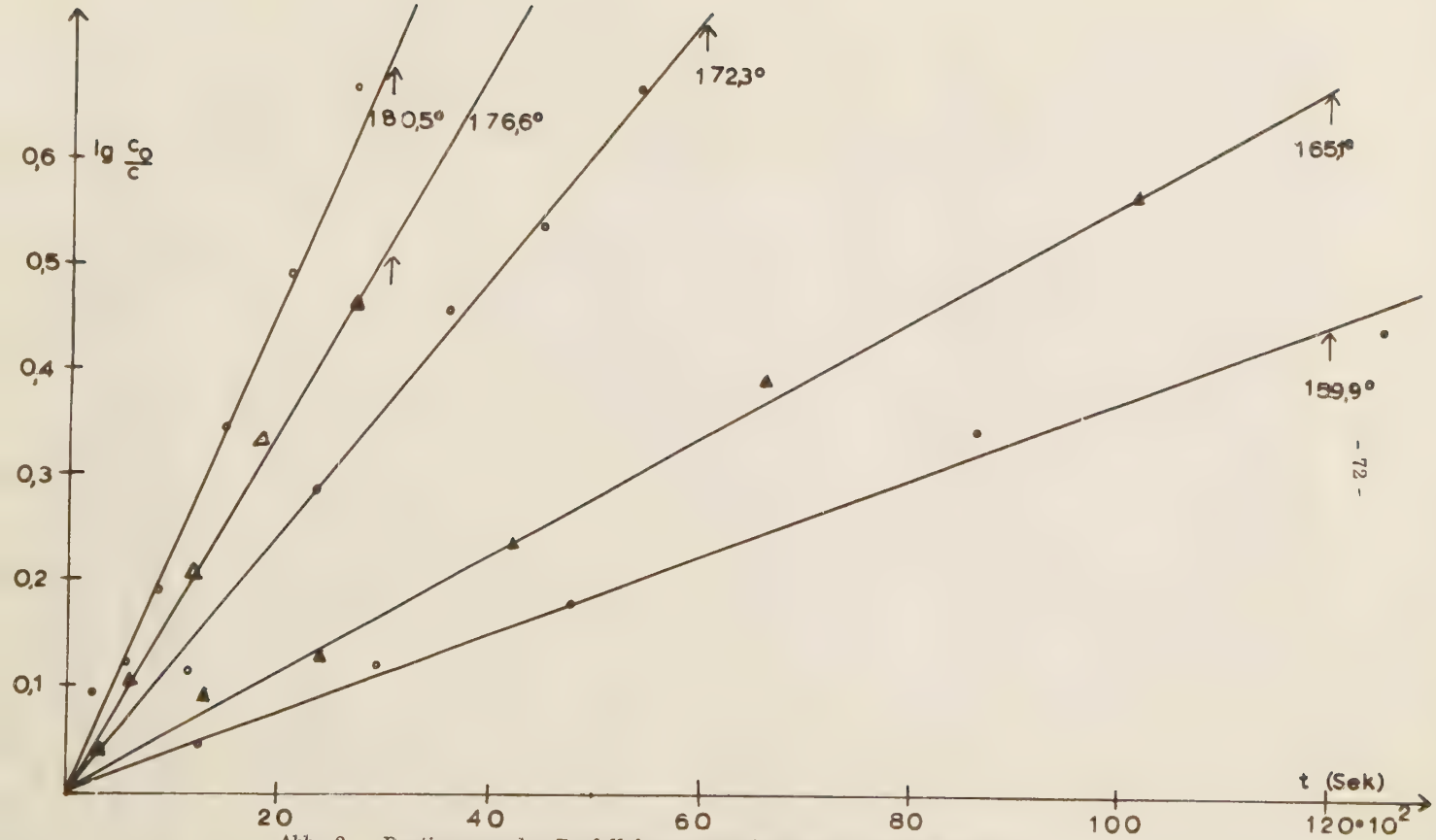


Abb. 2: Bestimmung der Zerfallskonstanten des 2-tert.-Butylperoxy-5-methyl-5-äthyl-2-isopropyl-1.3-dioxolan-4-ons bei verschiedenen Temperaturen in Dekalin (ermittelt durch jodometrische Titration)

Probe	Zeit t ($Sek \cdot 10^2$)	0.1 n $Na_2S_2O_3$ (ml)	Peroxyd (mg)	c (mg/ml)	$\log(c_o/c)$
1	0	4.04	52.5	17.5 = c_o	0.000
2	3	3.30	42.9	14.3	0.088
3	6	3.04	39.5	13.2	0.123
4	9	2.60	33.8	11.3	0.192
5	15	1.82	23.7	7.9	0.347
6	21	1.30	16.9	5.6	0.494
7	27	0.86	11.2	3.7	0.674

$$k_1 = \frac{0.7 \cdot 2.303}{3000} = 5.374 \cdot 10^{-4} \ (Sek^{-1})$$

$t/2 = 1290$ Sek. $= 21.5$ Min.

Trägt man die Werte von $\log k_1$ bei verschiedenen Temperaturen gegen $1/T$ auf, so muß die Verbindung der Punkte eine Gerade ergeben. Mit Hilfe der ARRHENIUS-Gleichung läßt sich aus der Steigung dieser Geraden die Aktivierungsenergie berechnen.

$$\log k = \log A - \frac{E_A}{4.57376 \cdot T}$$

$E_A = 35.6 \pm 0.6$ kcal/Mol

Trägt man dagegen die Werte von $\log k_1/T$ gegen $1/T$ auf, so kann man unter Benutzung der EYRING-Gleichung aus der Steigung der nun entstandenen Geraden[a] die Aktivierungsenthalpie und -entropie berechnen.

$$k_1 = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\Delta S^{\neq}/R} \cdot e^{-\Delta H^{\neq}/RT}$$

$\Delta H^{\neq} = 34.8 \pm 0.6$ kcal/Mol $\Delta S^{\neq} = 2 \pm 1.5$ Clausius

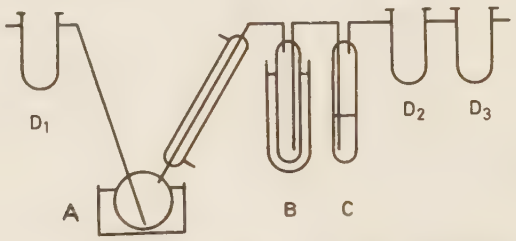
---

[a] s. S. 119

4) Produkt-Analyse der thermischen Zersetzung des 2-tert.-Butylperoxy-2.5.5-trimethyl-1.3-dioxolan-4-ons

Kohlendioxyd-Bestimmung

Die Bestimmung des entstandenen CO_2 wurde gravimetrisch in der nachstehend skizzierten Apparatur durchgeführt.



2-2.5 mMol Peroxyd wurden in dem Kolben A in 10-15 ccm reinem, stickstoffgesättigten Lösungsmittel gelöst. Nach dem Einbau des Kolbens in die Apparatur wurde 3 Stdn. mit Reinst-Stickstoff gespült, der zuvor Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd sowie ein U-Rohr mit Natronasbest D_1 passiert hatte. Anschließend wurde unter magnetischem Rühren in einem elektrisch geheizten Ölbad, das durch ein Kontaktthermometer gesteuert wurde, zersetzt. Der Rückflußkühler, die mit Trockeneis/Äthanol gekühlte Falle B und die mit konz. Schwefelsäure beschickte Waschflasche C verhinderten ein Mitreißen des Lösungsmittels oder leichtflüchtiger Zersetzungsprodukte. Ein ständiger Stickstoff-Strom (eine Blase/Sek.) perlte durch die Lösung; nach dem Abkühlen wurde noch 3 Stdn. mit Stickstoff gespült. Die CO_2-Ausbeute wurde durch die Gewichtszunahme des Natronasbest-Rohres D_2 bestimmt.

Analysen-Schema

1) Gas-Bestimmung

   11 CO_2-Bestimmung

   12 Methan-Bestimmung

2) Bestimmung des Rückstandes

   21 Polyester-Bestimmung

22 Bestimmung der Säuren

3) Flüchtige Produkte

11) CO_2-Bestimmung

Das Peroxyd wurde nach der oben beschriebenen Weise in stickstoffgesättigtem Lösungsmittel zersetzt.

Lösungsmittel	Peroxyd (mg)	(mMol)	Konz. (Mol/l)	Zeit (Stdn.)	Temp. (° C)	CO_2-Ausbeute (mg)	(%)
Tetralin	432	1.98	0.198	20	152	13	15
o-Dichlorbenzol	531	2.43	0.157	24	150	19.4	18

12) Methan-Bestimmung

In einem 100-ml-Zweihals-Kolben wurden 536 mg (2.46 mMol) Peroxyd in 10 ccm reinem Dekalin gelöst. Der Kolben wurde so lange mit CO_2 gespült, bis man in einer angeschlossenen Gasbürette nach Hempel mit 40 % Kalilauge Mikrobläschen erhielt. Nun wurde unter ständigem Spülen mit einem schwachen CO_2-Strom (eine Blase/zwei Sek.) 5 Stdn. bei 185° im Ölbad zersetzt. Nach dem Spülen mit CO_2 erhielt man insgesamt 26 ccm Gas - 47 %. Dieses bestand aus Methan, das an Hand eines Gasgemisches definierter Zusammensetzung (Stadtgas) im IR-Spektrum identifiziert wurde: C-H 2870-3140 cm^{-1}, 1240-1350 cm^{-1}. Außerdem entstand noch etwas Kohlenmonoxyd (C=O 2080-2200 cm^{-1}), dessen Durchlässigkeit im IR-Spektrum - verglichen mit Stadtgas - einen Gehalt von nicht mehr als 1 % verriet.

2) Bestimmung des Rückstandes

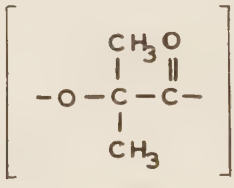
21) Polyester-Bestimmung

10.91 g (50 mMol) Peroxyd wurden 2.5 Stdn. bei 185° in 60 ccm mit Stickstoff gespültem Dekalin zersetzt. Das während der Zersetzung gebildete tert.-Butanol und Aceton wurde in einem Mikrowasserabscheider aufgefangen. Nun wurde das Dekalin bis 100°/11 Torr am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand ließ sich nicht kristallisieren. Auch eine Destillation ermöglichte keine weitere Trennung; bis 180°/0.001 Torr (Ölbad) blieb eine gelbliche, etwas klebrige Flüssigkeit in einer

Ausbeute von 4.90 g zurück.

Dieser Rückstand wurde nun in wenig Benzol aufgenommen, er kristallisierte nach Zugabe von Petroläther (40°) nach 6 Tagen teilweise aus. Schmp.: 58-65°, eine andere Probe schmolz bei 70-80°. IR: (P) C=O 1740 cm^{-1}. Im NMR-Spektrum beobachtete man zwei breite Signale bei 8.44 τ (1) und 7.96 τ (1) im Verhältnis 30:1.

Bei der Zersetzung des Peroxyds bildete sich wahrscheinlich ein nicht einheitlicher Polyester.



M 86.09

Die Wellenzahlen im IR-Spektrum stimmten mit denen überein, die N. A. Milas und A. Golubovic[77] für den Polyester der α-Hydroxy-isobuttersäure angegeben haben: 1740, 1300, 1458, 1378, 1180 und 1100 cm^{-1}. Die beiden geminalen Methyl-Gruppen gaben im NMR-Spektrum ein einziges Signal, das nach seiner Lage bei 8.44 τ mit dem des Grundbausteins übereinstimmte. So wies z. B. α-Acetoxy-isobutyrylchlorid zwei Singuletts bei 8.4 und 7.92 τ im Verhältnis 2:1 auf. Außerdem war in dem Polyester nach dem NMR-Spektrum noch etwas Acetat gebunden: 7.96 τ. Im Einklang damit ließ sich die zugrunde liegende Essigsäure auch nicht unter den gaschromatographisch untersuchten flüchtigen Produkten nachweisen, sondern fand sich erst nach der Hydrolyse des Polyesters unter den entstandenen Carbonsäuren.

Zur Bestimmung des Äquivalentgewichtes wurden 96.8 mg Substanz 45 Min. bei 100° in 10 ml 0.1 n NaOH und 5 ccm Wasser verseift. Anschließend wurde mit 0.1 n HCl gegen Phenolphthalein zurücktritiert. Gef.: 120 (8.05 ml 0.1 n NaOH). Bezogen auf das Äquivalentgewicht des Polyesters errechnete sich somit für den Rückstand eine Rohausbeute von 114 % (4.90 g). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther begann eine Probe bei 80° zu sintern und wurde bei 170° braun, sublimierte z. T. und war bei 340° noch nicht geschmolzen. Die von dieser Probe in Benzol ermittelten Molekulargewichte bewegten sich zwischen 4580 und 1345.

22) Bestimmung der Säuren

18.7 g (85.5 mMol) Peroxyd wurden 5.5 Stdn. bei 192° (Ölbad) in 110 ccm mit Stickstoff gespültem Dekalin zersetzt. Anschließend rührte man 1.5 Stdn. unter Zugabe von 8.00 g (200 mMol) Natriumhydroxyd in 60 ccm Wasser bei 100°. Es wurde abgetrennt und die organische Phase noch einmal mit 50 ccm Wasser, 10 ccm 2 n NaOH 2 Stdn. bei 100° gerührt und wieder abgetrennt. Die alkalischen Extrakte wurden am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeengt. Nun wurde mit Wasser versetzt, wobei beim Abfiltrieren etwa 3 Tropfen eines klebrigen Öles ungelöst im Filterpapier zurückblieben. Das gesamte Filtrat wog 90.55 g.

Davon wurden nun 73.8 g (entsprechend 15.2 g Ausgangsperoxyd) zunächst 8 Stdn. alkalisch mit Äther perforiert; man erhielt so eine von Neutralprodukten freie Salzlösung (Rückstand im Äther: 0.36 g). Anschließend wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und wieder 8 Stdn. mit frisch destilliertem Äther perforiert. Die Ätherlösung wurde abgetrennt, über Nacht über Magnesiumsulfat getrocknet und dann eingeengt. Dazu destillierte man den Äther über eine 20 cm hohe Lösungsmittelbrücke auf dem Dampfbad ab. In dem Destillat ließ sich gaschromatographisch an Hand eines Eichgemisches Ameisensäure nachweisen (Bedingungen s. unten). Man titrierte daher 50 ml Äther - von insgesamt 250 ml Destillat - mit 0.1 n NaOH gegen Phenolphthalein. Gef.: 7.25 ml 0.1 n NaOH; ber. auf Gesamtdestillat: 36.25 ml = 167 mg Ameisensäure. Der Säurerückstand (10.7 g) roch stechend nach Essigsäure. Nach dem Anreiben mit einem Spatel kristallisierte er zu langen, farblosen Nadeln aus. Man versetzte mit Petroläther (40°) - hierin waren die Nadeln unlöslich - und führte so die Kristallisation zu Ende. Es wurde über eine Glasnutsche abgesaugt und so lange mit Petroläther nachgespült, bis die Kristalle ihren stechenden Geruch verloren hatten. Nach dem Trocknen im Exsiccator erhielt man so insgesamt 6.39 g Kristallnadeln, die nach dem IR-Spektrum mit α-Hydroxy-isobuttersäure identisch waren[a]. (Ausbeute: 88 %) IR: (P) C=O 1725 cm^{-1}, OH 3410 cm^{-1}, CO_2H 2300-3500 cm^{-1}. Schmp. 71-77° (Lit.[50] 79°).

---

[a] DMS-Kartei, IX 1966, 13639

Zur Bestimmung des Äquivalentgewichts wurden 133 mg Substanz mit 20 ml 0.1 n NaOH versetzt und mit 0.1 n HCl gegen Phenolphthalein zurücktitriert. Gef.: (13.2 ml 0.1 n NaOH) 101 (ber. 104.1).

Schließlich wurde die Substanz noch mit Acetanhydrid in Eisessig acetyliert, wobei man farblose Nadeln vom Schmp. 53-56° erhielt, die mit authentischem Material keine Schmp.-depression ergaben (Lit.[51] 52-56°). Die IR-Spektren (C=O 1720 cm^{-1}) waren ebenfalls identisch.

Die Petroläthermutterlauge wurde nun auf dem Dampfbad abdestilliert. In dem Destillat ließ sich gaschromatographisch keine Ameisen- oder Essigsäure nachweisen. Dagegen roch der Rückstand (1.96 g) wieder stechend und wurde unter folgenden Bedingungen im WILKENS AEROGRAPH A 200 untersucht: 3 m Säule mit 15 % XE 60 auf Kieselgur, 2.7 atü H_2, 50 Rot.-Einheiten, Detektor 195 mA, Temperaturen: Säule 76°, Detektor 162°, Injektor 165°.

R_t Ameisensäure = 1 Min. R_t Essigsäure = 5.6 Min.

Die R_t-Werte waren mit denen eines Eichgemisches identisch.

Flächenverhältnisse: F Ameisensäure : F Essigsäure = 8:295 (= 3:97). Bei Verwendung von 15 % Trikresylphosphat auf Kieselgur wurden die R_t-Werte größer, stimmten jedoch wiederum mit denen des Eichgemischs überein. Die gaschromatographischen Bedingungen waren: 3 m Säule, 2.6 atü H_2, 65 Rot.-Einheiten. Detektor 198 mA; Temperaturen: Säule 90°, Detektor 165°, Injektor 167°.

R_t Ameisensäure 2.2 Min. R_t Essigsäure 24 Min.

Berechnet auf den Rückstand (1.96 g) entstanden bei der Zersetzung des Peroxyds 1.906 g ≙ 45 % Essigsäure.

Einschließlich der im abdestillierten Äther nachgewiesenen Ameisensäure (0.167 g) bildeten sich bei der Zersetzung 0.221 g = 7 % Ameisensäure.

3) Flüchtige Produkte

Bestimmung von Aceton und tert.-Butanol

55 mg Peroxyd wurden 5 Stdn. bei 186° in einer mit Stickstoff gespülten Ampulle mit 1 ml gaschromatographisch reinem Äthylbenzol zersetzt. Die gaschromatographischen Bedingungen waren: 3 m Säule mit 15 % Dinonylphthalat auf Kieselgur, 2.2 atü

H_2, 50 Rot.-Einheiten, Detektor 200 mA; Temperaturen: Säule 80°, Detektor 170°, Injektor 170°; Standard: Toluol.

	Menge	Fläche	f(../Toluol)	ber. Menge	R_t
Eichgemisch:					
Toluol	10 mg	59			12.7 Min.
Aceton	13.5 mg	46.3	0.582[a]		1.76 "
tert.-Butanol	11.5 mg	39.3	0.575		2.47 "
Benzol	1.89 g				
Probe:					
Toluol	9.3 mg	66.6			12.8 Min.
Aceton		19		4.55 mg	1.76 "
tert.-Butanol		56.3		13.6 mg	2.47 "
Äthylbenzol	1 ml				

Bei der Zersetzung des Peroxyds entstanden 31 % Aceton und 73 % tert.-Butanol. Dagegen konnten keine weiteren Nebenprodukte, insbesondere weder Isopropyl- noch Isopropenyl-acetat nachgewiesen werden.

Bestimmung des 2.3-Diphenylbutans bei der Thermolyse in Äthylbenzol

250 mg (1.14 mMol) Peroxyd wurden 4 Stdn. bei 180° in einer mit Stickstoff gespülten Ampulle mit 1 ml Äthylbenzol zersetzt. Die gaschromatographischen Bedingungen lauteten: 3 m Säule mit 15 % SE 30 auf Kieselgur, 2.1 atü H_2, 58 Rot.-Einheiten, Detektor 190 mA; Temperaturen: Säule 215°, Detektor 255°, Injektor 263°.

---

[a] $$f = \frac{F_{Ac.} \cdot g_{Tol.}}{F_{Tol.} \cdot g_{Ac.}}$$

	Menge	Fläche	f (2.3-Diphb./ Phenanthr.)	ber. Menge	R_t Min
Eichgemisch:					
Äthylbenzol	1 ml				
2.3-Diphenyl-butan (meso)	17 mg	104.4	1.405[a]		14.3
Phenanthren (Standard)	19 mg	83			24.1
Probe:					
Äthylbenzol	1 ml				
2.3-Diphenyl-butan		356.2		90.5 mg	14.4 13.6
Phenanthren	17.5 mg	49.2			24.3

Beim 2.3-Diphenylbutan entstanden die beiden Diastereomeren (Meso- und D,L-Form, R_t 13.6 und 14.4 Min.) in gleicher Menge. Die Ausbeute bezieht sich auf die Summe der beiden Diastereomeren.

Bei der Zersetzung von 1.14 mMol Peroxyd wurden somit 0.43 mMol 2.3-Diphenylbutan gebildet.

Bestimmung von Aceton und tert.-Butanol beim Zerfall des 2-tert.-Butylperoxy-2-methyl-5.5-pentamethylen-1.3-dioxolan-4-ons

65 mg Peroxyd wurden 5 Stdn. bei 192° in einer mit Stickstoff gespülten Ampulle mit 1 ml Äthylbenzol zersetzt. Als Standard wurde dem Zersetzungsgemisch Toluol zugewogen. Die gaschromatographischen Bedingungen waren: 3 m Säule mit 15 % Trikresylphosphat auf Kieselgur, 2.4 atü H_2, 22 Rot.-Einheiten, Detektor 195 mA; Temperaturen: Säule 84°, Detektor 150°, Injektor 181°.

---

a

$$f = \frac{F_{2.3\text{-Diphb.}} \cdot g_{\text{Phenanthr.}}}{F_{\text{Phenanthr.}} \cdot g_{2.3\text{-Diphb.}}}$$

	Menge	Fläche	f(../Toluol)	ber. Menge	R_t Min
Eichgemisch:					
Äthylbenzol	1.005 g				
Toluol	18.5 mg	96.6			10
Aceton	13.6 mg	74.5	1.05		1.83
tert.-Butanol	14.2 mg	68.2	0.92		2.48
Probe:					
Toluol	11 mg	72.0			
Aceton		30.0		4.365 mg	1.88
tert.-Butanol		64.0		10.61 mg	2.52

Bei der Zersetzung des Peroxyds entstanden 30 % Aceton und 57 % tert.-Butanol. Dagegen ließ sich unter den Thermolyseprodukten kein Cyclohexanon nachweisen (R_t 53 Min.).

B. Darstellung und Reaktionen subst. 3-Aryl-3-tert.alkylperoxy-phthalide

1) Subst. 3-Chlor-3-aryl-phthalide

3-Chlor-3-phenyl-phthalid

113 g (500 mMol) o-Benzoyl-benzoesäure wurden mit 119 g (1.00 Mol) Thionylchlorid versetzt und im Ölbad so lange auf 40° erwärmt, bis die Reaktion unter lebhafter Gasentwicklung in Gang gekommen war. Nach 12 Stdn. Stehen bei Raumtemperatur wurde überschüssiges Thionylchlorid bis 40°/11 Torr abgezogen. Als Rückstand verblieben 115 g (94 %) farblose Kristalle mit Schmp. 50-53° (Lit.[78] 59-60°) und 103 % Cl^-. IR: (CCl_4) C=O 1790 cm^{-1}.

3-Chlor-3-p-chlorphenyl-phthalid

130 g (500 mMol) 4'-Chlor-o-benzoyl-benzoesäure wurden mit 119 g (1.00 Mol) Thionylchlorid und 100 ccm Methylenchlorid versetzt. Nach 14 Stdn. Rühren bei 50° hatte sich eine klare Lösung gebildet. Methylenchlorid und überschüss. Thionylchlorid wurden bei 30° im Wasserstrahlvakuum und dann an der Ölpumpe bei 0.2 Torr

abgezogen. Man erhielt 122 g (88 %) hellgelb gefärbtes Öl mit 104 % Cl^- und n_D^{20} = 1.6109 (Lit.[24] Schmp. 66-68°). IR: (CCl_4) C=O 1780 cm^{-1}.

3-Chlor-3-p-tolyl-phthalid

24.0 g (100 mMol) 4'-Methyl-o-benzoyl-benzoesäure wurden mit 23.8 g (200 mMol) Thionylchlorid 2 Stdn. bei 45° gehalten. Nach dem Abziehen überschüss. Thionylchlorids erhielt man 24.8 g (96 %) bräunlich gefärbte Kristalle mit Schmp. 68-75° (Lit.[79] bernsteingelbes Öl) und 99 % Cl^-. IR: (CCl_4) C=O 1795 cm^{-1}.

2) Subst. 3-Aryl-3-tert.alkylperoxy-phthalide

3-tert.-Butylperoxy-3-phenyl-phthalid

Methode A

9.18 g (37.5 mMol) 3-Chlor-3-phenyl-phthalid wurden in 20 ccm Methylenchlorid unter Rühren bei 10° innerhalb 30 Min. zu der Lösung von 4.83 g (45.0 mMol) 2.6-Lutidin und 5.41 g (60.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd in 20 ccm Methylenchlorid eingetropft. Beim Aufarbeiten nach 2.5 Stdn. Rühren bei 26° erhielt man 8.20 g (73 %) farblose Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Methylenchlorid bei 99-110° schmolzen.

$C_{18}H_{18}O_4$ (298.3) Ber. 72.47 C 6.08 H
(A 15) Gef. 72.08 C 6.21 H

IR: (CCl_4) C=O 1780 cm^{-1}. NMR: arom. H 2.26-2.8 τ, tert.-But. 8.8 τ.

Methode B

Bei Verwendung von Pyridin unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen erhielt man in 66 % Ausbeute farblose Kristalle mit Schmp. 100-112°, die nach dem IR-Spektrum aus reinem Lactonperoxyd bestanden. IR: (CCl_4) C=O 1777 cm^{-1}.

Methode C

50.7 g (technisches, 83.4 proz.) tert.-Butylhydroperoxyd (470 mMol) wurden in

einem 500-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rührer vorgelegt und mit 18.8 g (470 mMol) Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser unter Rühren bei 4° vereinigt. Innerhalb 1.5 Stdn. wurde dann bei 4° die Lösung von 110 g (450 mMol) 3-Chlor-3-phenylphthalid in 200 ccm CH_2Cl_2 unter Rühren hinzugetropft. Nach 2 Stdn. Rühren bei 4° wurde mit 0.2 n $NaHCO_3$-Lösung gegen Lackmus neutral gewaschen. Nach Zufügen von 300 ccm CH_2Cl_2 (zur besseren Phasentrennung) wurde die organische Phase 12 Stdn. über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde über eine 40 cm lange Al_2O_3-Säule (1 cm Durchmesser) chromatographiert und dann im Hochvakuum eingeengt. Man erhielt 99.1 g (74 %) farblose Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 bei 108-114° schmolzen. IR: (CCl_4) C=O 1783 cm^{-1}.

Methode D

4.53 g (20.0 mMol) o-Benzoyl-benzoesäure wurden in 20 ccm CH_2Cl_2 mit 2.80 g 70 proz. Schwefelsäure (20.0 mMol) bei 0° vereinigt. Danach ließ man innerhalb 20 Min. unter gutem Rühren bei 0° die Lösung von 1.80 g (20.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd in 10 ccm CH_2Cl_2 eintropfen und rührte noch 6 Stdn. bei 0°. Nach üblichem Aufarbeiten erhielt man 1.50 g (25 %) farblose Kristalle mit Schmp. 68-94°. IR: (CCl_4) C=O 1782 cm^{-1} (100 % D), 1710 und 1672 cm^{-1} (23 % D). Nach dem IR-Spektrum entstand etwa 20 % o-Benzoyl-benzoesäure-tert.-butylperoxyester als Nebenprodukt.

Arbeitete man unter denselben Bedingungen bei 43°, so sank die Ausbeute auf 14 %; man erhielt ein nur teilweise kristallines Produkt, das nach dem IR-Spektrum in noch stärkerem Ausmaß mit offenem Perester verunreinigt war. IR: (CCl_4) C=O 1780 cm^{-1} (100 % D), 1710 und 1672 cm^{-1} (65 % D).

Die Umsetzung von 3-Chlor-3-phenyl-phthalid mit fein zerriebenem Natriumperoxyd in CH_2Cl_2 zu einem bifunktionellen Peroxyd führte zu einem Produktgemisch, das nach der Aktivsauerstoffbestimmung nur zu 60 % rein war.

3-tert.-Amylperoxy-3-phenyl-phthalid

6.12 g (25.0 mMol) 3-Chlor-3-phenyl-phthalid wurden in 40 ccm CH_2Cl_2 innerhalb 30 Min. bei -10° zu der Lösung von 4.17 g (40.0 mMol) tert.-Amylhydroperoxyd und

3.22 g (30.0 mMol) 2.6-Lutidin in 30 ccm CH_2Cl_2 unter Rühren eingetropft. Beim Aufarbeiten nach 2 Stdn. Rühren bei 10° erhielt man 6.20 g (79 %) farblose Kristalle, die nach dem Umlösen aus CH_2Cl_2 bei 70-72° schmolzen. IR: (CCl_4) C=O 1780 cm^{-1}.

$C_{19}H_{20}O_4$ (312.4) Ber. 73.06 C 6.45 H
(A 27) Gef. 73.38 C 6.94 H

3-tert.-Butylperoxy-3-p-chlorphenyl-phthalid

9.76 g (35.0 mMol) 3-Chlor-3-p-chlorphenyl-phthalid in 30 ccm CH_2Cl_2 wurden innerhalb 40 Min. bei -20° unter Rühren zu der Lösung von 5.40 g (60 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd und 4.83 g (45.0 mMol) 2.6-Lutidin in 40 ccm CH_2Cl_2 eingetropft. Beim Aufarbeiten nach 3 Stdn. Rühren bei 20° erhielt man 8.55 g (74 %) farblose Kristalle mit Schmp. 42-45°. IR: (CCl_4) C=O 1772 cm^{-1}.

$C_{18}H_{17}ClO_4$ (332.6) Ber. 64.97 C 5.15 H
(A 28) Gef. 64.52 C 4.99 H

3-tert.-Butylperoxy-3-p-tolyl-phthalid

9.04 g (35.0 mMol) 3-Chlor-3-p-tolyl-phthalid in 40 ccm CH_2Cl_2 wurden innerhalb 30 Min. bei -10° unter Rühren zu der Lösung von 4.83 g (45.0 mMol) 2.6-Lutidin und 5.40 g (60.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd in 20 ccm CH_2Cl_2 eingetropft. Beim Aufarbeiten nach 2 Stdn. Rühren bei Raumtemperatur erhielt man 9.30 g (85 %) farblose, etwas klebrige Kristalle mit Schmp. 66-76°. IR: (CCl_4) C=O 1780 cm^{-1}.

$C_{19}H_{20}O_4$ (312.4) Ber. 73.06 C 6.45 H
(A 22) Gef. 72.79 C 6.41 H

Für die Bestimmung des Aktivsauerstoffs konnte kein zuverlässiges jodometrisches Verfahren gefunden werden. Im einzelnen wurden folgende Werte erhalten: (ber. 5.12 %)

Methode (s. S. 65)	% Aktiv-sauerstoff	Zeitdauer des Erhitzens in Min.
nach Bartlett	4.12	30
Isopropanol 2.5 n HCl/Eisessig	3.25	30
"	4.30	180
Isopropanol 8 n HCl/Eisessig	4.55	30
57 proz. Jodwasserstoffsäure	8.20	30

3) Produktanalyse der Thermolyse des 3-tert.-Butylperoxy-3-phenyl-phthalids

Analysen-Schema

1 Gas-Bestimmung

2 Bestimmung des Rückstands

3 Flüchtige Produkte

1 Gas-Bestimmung

11 CO_2-Bestimmung

1.317 g (4.41 mMol) Peroxyd wurden in 30 ccm Äthylbenzol größtenteils gelöst und in einem Stickstoff-Strom 14 Stdn. bei 140° in der auf S. 74 skizzierten Apparatur zersetzt. Die Gewichtszunahme des Natronasbestrohres war 2 mg (1 % CO_2 entsprechend).

12 Methan-Bestimmung

1.681 g (5.64 mMol) Peroxyd wurden in 50 ccm mit Stickstoff gespültem Dekalin, ausgehend von 25°, 4 Stdn. bei 153° zersetzt. In der an den Kolben angeschlossenen Gasbürette nach Hempel wurden nach dem Abkühlen auf 25° 52 ccm Gas (41 %) gefunden. Nach dem IR-Spektrum entstand Methan als Hauptprodukt: C-H 3150-2850 cm^{-1}, 1370-1210 cm^{-1}. Verglichen mit den entsprechenden Durchlässigkeiten in Stadtgas enthielt das gebildete Gas auch noch etwas CO (2080-2190 cm^{-1} unter 0.5 %) und CO_2 (2280-2380 cm^{-1}; unter 2 %). Ferner deuteten Banden bei 911 und 879 cm^{-1} auf die Anwesenheit von etwas Isobutylen[a].

2 Bestimmung des Rückstands

21 Bestimmung der Säure

Die zur CO_2-Bestimmung zersetzte Peroxydlösung wurde mit 1 n $NaHCO_3$-Lösung bis zur bleibenden alkalischen Reaktion extrahiert. Die vereinigten wässerigen Auszüge wurden dann in CH_2Cl_2 mit 1 n H_2SO_4 wieder angesäuert. Nach dem Abtrennen,

[a] DMS-Kartei, Formel-Liste I-III, Nov. 1959, 3249

Trocknen über Magnesiumsulfat und Einengen am Rotationsverdampfer erhielt man 760 mg rechteckige Kristalle, die nach zweimaligem Umkristallisieren - Lösen in wenig warmem Äther und Ausfällen mit Petroläther (40°) - bei 126-127.5° schmolzen. IR: (KBr) C=O 1675 cm^{-1}, OH 2200-3600 cm^{-1}.
o-Benzoyl-benzoesäure (Lit.[80] Schmp. 127°) ergab mit dem isolierten Produkt keine Schmp.-depression; die IR-Spektren waren ebenfalls identisch.

$C_{14}H_{10}O_3$ (226.2) Ber. 74.33 C 4.46 H (A. 20)
Gef. 74.84 C 4.57 H

Zum Schluß wurde die zersetzte Peroxyd-Lösung noch viermal mit 1 n NaOH extrahiert. Nach dem Abtrennen und Ansäuern in CH_2Cl_2 erhielt man noch einmal 0.06 g eines gelblichen, nicht kristallisierbaren Öles. Insgesamt konnten damit 0.82 g (82 %) o-Benzoyl-benzoesäure isoliert werden.
Bei direkter Titration einer zersetzten Peroxyd-Lösung[a] erhöhte sich die Ausbeute auf 92 %.

22 Bestimmung von 2.3-Diphenylbutan

Die Äthylbenzol-Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und dann bis 138° abdestilliert (Lit.[80] Sdp. 136.2°), wobei 0.60 g eines teilweise kristallinen Produktes zurückblieben. Dieser Rückstand wurde im Ölbad bei 130°/10 Torr sublimiert und ergab farblose Nadeln, die jedoch mit einem öligen Produkt verunreinigt waren. Nach dem Trocknen über Filterpapier betrug der Schmp. 94-102°. IR (CCl_4) C-H 2860-3080 cm^{-1}, 1665, 1592, 1485 und 1443 cm^{-1}. Im NMR-Spektrum ließ sich der Kohlenwasserstoff als 2.3-Diphenylbutan charakterisieren, das durch Dimerisation von Äthylbenzol-Radikalen entstanden war: Phen. 2.74-3.1 τ, H 7.0-7.4 τ, CH_3 8.65-8.82 τ (2), 8.92-9.08 τ (2). Die Aufspaltung der CH_3-Gruppen war durch die Anwesenheit von rac.- und meso-Form bedingt. In der Literatur sind folgende Schmp. angegeben[81]:
meso-2.3-Diphenylbutan 126-127°
rac.-2.3-Diphenylbutan 8°.

---

[a] s. S. 88

Der Rückstand (0.60 g) entsprach somit 2.85 mMol 2.3-Diphenylbutan, die bei der Zersetzung von 4.41 mMol Peroxyd gebildet wurden.

3 Flüchtige Produkte

31 Bestimmung von Aceton und tert.-Butanol

37.5 mg Peroxyd wurden 16 Stdn. bei 140° in einer mit Stickstoff gespülten Ampulle mit 1.038 g Äthylbenzol zersetzt. Als Standard wurde dem Zersetzungsgemisch Benzol zugewogen. Die gaschromatographischen Bedingungen lauteten: Säule 3 m mit 15 % Dinonylphthalat auf Kieselgur, 2 atü H_2, 10 Rot.-Einheiten, Detektor 200 mA, Temperaturen: Säule 80°, Injektor 158°, Detektor 160°.

	Menge	Fläche	f(../Benzol)	ber. Menge	R_t Min.
Eichgemisch:					
Aceton	13.5 mg	66	0.877[a]		3.12
tert.-Butanol	9.0 mg	48	0.962		4.22
Benzol	19.4 mg	108			9.25
Probe:					
Aceton		9.66		0.787 mg	2.82
tert.-Butanol		73.3		5.43 mg	4.00
Benzol	4.0 mg	56.0			9.00

Bei der Zersetzung des Peroxyds entstanden 11 % Aceton und 58 % tert.-Butanol.

4) Kinetische Untersuchungen

Wegen der nur unvollständigen Reaktion ließ sich das jodometrische Verfahren[b] nicht zu einer Bestimmung der Kinetik heranziehen. Auch die Abnahme der C=O-Banden im IR eignete sich nicht, da die entsprechenden Banden von Ausgangsperoxyd und

---

[a] Im folgenden bezieht sich die Definition von f immer auf S. 79

[b] s. S. 84

Endsäure zu nahe beieinander lagen. Dagegen war es möglich, die entstandene Säure durch Titration mit 0.1 n NaOH quantitativ zu erfassen.

41 Bestimmung der Halbwertszeit des 3-tert.-Butylperoxy-3-phenyl-phthalids bei $149^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$ in Äthylbenzol

1.197 g Peroxyd wurden in einem Meßkolben mit 50 ml (c = 0.082 Mol/l) stickstoffgesättigtem Äthylbenzol gelöst und in aliquoten Teilen in mit Stickstoff gespülte Ampullen eingeführt. Anschließend wurden die Proben im Ölbad bei $149^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$ zersetzt, zu definierten Zeiten herausgenommen und in einem Kältebad ($\sim -70^{\circ}$) abgeschreckt. Zur Titration spülte man den Ampulleninhalt mit 20 ccm Äthanol und 4 ccm Wasser in einen 100-ml-Erlenmeyerkolben, gab 6 Tropfen Phenolphthalein hinzu und titrierte aus einer 10 ml-Bürette mit 0.1 n NaOH unter magnetischem Rühren auf einen bleibenden himbeerfarbenen Ton. Jede Ampulle enthielt 5 ml Peroxydlösung, die bei 100 proz. Zersetzung einen Gehalt von 90.8 mg Säure erwarten ließen.

t (Sek. 10^2)	0.1 n NaOH (ml)	$c = ml_{\infty} - ml_t$	$c_o/c_o - c_t$	$\log c_o/c_o - c_t$
0	0.67	3.03	0	0
2	0.92	2.78	1.09	0.038
5	1.30	2.40	1.26	0.100
11.9	1.76	1.94	1.56	0.193
22.1	2.48	1.22	2.48	0.394
44.3	3.22	0.48	6.31	0.800
100.7	3.70	0		

Ber.: 3.70 ml 0.1 n NaOH = 83.8 mg Säure d. i. 92.4 %

$$k_1 = 2.303 \frac{\log c_o/c}{t}$$

$$k_2 = 2.303 \frac{0.900^a}{5000} = 4.149.10^{-4} \ (Sek^{-1})$$

$t/2 = 0.693/k_1$

Die Halbwertszeit beträgt 27.8 Min. bei $149^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$.

[a] Ideale Punkte der Geraden

42 Bestimmung der Halbwertszeit des 3-tert.-Butylperoxy-3-p-chlorphenyl-phthalids bei $148.9^{o} \pm 0.2^{o}$ in Äthylbenzol

Einwaage: 2.342 g Peroxyd/50 ml Äthylbenzol = 0.141 Mol/l. Jede Ampulle enthielt 2.56 ml Lösung, die bei 100 proz. Zersetzung einen Gehalt von 94 mg Säure erwarten ließen.

t (Sek. 10^2)	0.1 n NaOH (ml)	c = (ml $_\infty$ - ml$_t$)	c_o/c_o-c_t	log c_o/c_o-c_t
0	0.32	2.92	0	0
3	0.74	2.50	1.168	0.068
6	1.10	2.14	1.365	0.136
15.6	1.88	1.36	2.14	0.332
34.8	2.66	0.58	5.04	0.702
60.6	3.08	0.16	18.2	1.262
148.8	3.24	0		

Ber.: 3.24 ml 0.1 n NaOH = 84.6 mg Säure d. i. 90 %

$$k_1 = 2.303 \frac{1.20}{5800} = 4.77.10^{-4} \ (Sek^{-1})$$

Die Halbwertszeit beträgt 24.2 Min. bei $148.9^{o} \pm 0.2^{o}$.

43 Bestimmung der Halbwertszeit des 3-tert-Butylperoxy-3-p-tolyl-phthalids bei $149^{o} \pm 0.2^{o}$ in Äthylbenzol

Einwaage: 1.688 g Peroxyd/50 ml Äthylbenzol = 0.108 Mol/l. Jede Ampulle enthielt 5 ml Lösung, die bei 100 proz. Zersetzung 130 mg Säure bilden sollten.

t (Sek. 10^2)	0.1 n NaOH (ml)	c = (ml $_\infty$ - ml$_t$)	c_o/c_o-c_t	log c_o/c_o-c_t
0	0.34	4.82	0	0
3.6	1.35	3.81	1.265	0.102
5.4	1.88	3.28	1.47	0.168
10.2	2.62	2.54	1.90	0.279
18.6	3.74	1.42	3.39	0.531
46.8	4.84	0.32	15.10	1.178
76.8	5.16	0		

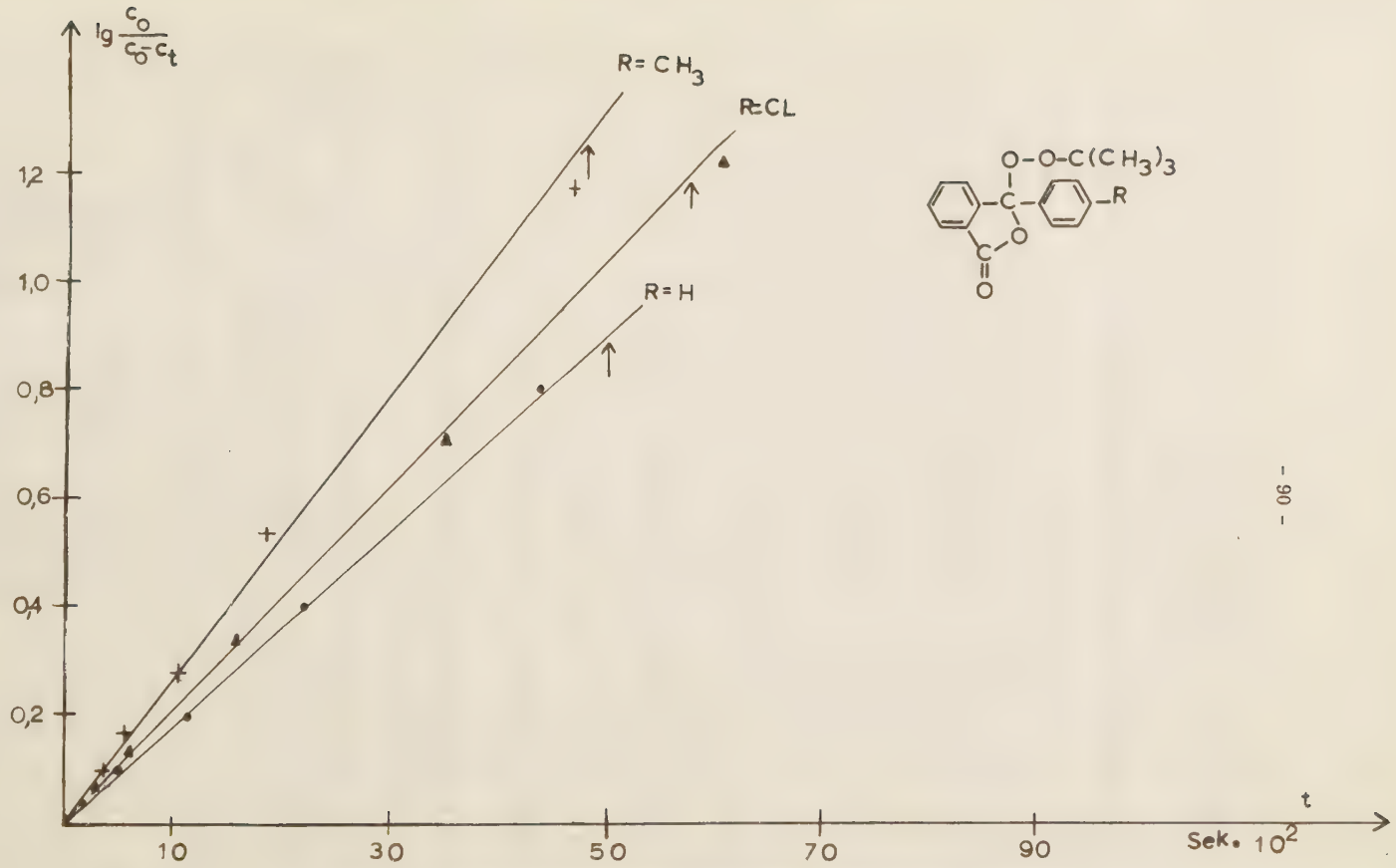


Abb. 3: Bestimmung der Zerfallskonstanten substituierter 3-Aryl-3-tert.-butylperoxy-phthalide bei 149° in Äthylbenzol (ermittelt durch alkalimetrische Titration)

Ber.: 5.16 ml 0.1 n NaOH = 124.2 mg Säure d. i. 96 %

$$k_1 = 2.303 \frac{1.27}{4800} = 6.097 \cdot 10^{-4} \ (Sek^{-1})$$

Die Halbwertszeit beträgt 19 Min. bei $149^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$.

5) Reaktion von 3-Chlor-3-phenyl-tetrachlorphthalid mit tert.-Butylhydroperoxyd

o-Benzoyl-tetrachlorbenzoesäure

Tetrachlorphthalsäureanhydrid wurde mit Benzol und Aluminiumchlorid nach den Angaben der Literatur zur o-Benzoyl-tetrachlorbenzoesäure umgesetzt. Ausbeute: 80 %. Schmp. nach zweimaligem Umkristallisieren aus 50 % Äthanol 185-187° (Lit.[82] 201°). IR: (KBr) C=O 1745 cm^{-1}, OH 3290 cm^{-1}. Zur Reinheitsbestimmung wurden 202 mg Substanz in 20 ccm Äthanol mit 10 ml 0.1 n NaOH versetzt und mit 0.1 n HCl gegen Phenolphthalein zurücktitriert. Unter Berücksichtigung des Blindwertes ergaben sich 5.55 ml 0.1 n NaOH (ber. 5.55).

Die Anwesenheit einer einzigen bei hohen Wellenlängen liegenden C=O-Bande sowie einer relativ scharfen OH-Bande sprachen für das Vorliegen der cyclischen Lactonform (vgl. das IR-Spektrum von o-Benzoyl-benzoesäure S. 86).

3-Chlor-3-phenyl-tetrachlorphthalid

o-Benzoyl-tetrachlorbenzoesäure wurde mit der zweifachen Menge Thionylchlorid in das entsprechende Pseudosäurechlorid übergeführt. Ausbeute: 103 %. Schmp. 179-183° (Lit.[82] 179-180°), 102 % Cl^-. IR: (KBr) C=O 1782 cm^{-1}.

Umsetzung des Pseudosäurechlorids mit tert.-Butylhydroperoxyd

7.65 g (20.0 mMol) Pseudosäurechlorid wurden in 30 ccm CH_2Cl_2 zu der Suspension von 1.00 g (25.0 mMol) Natriumhydroxyd und 2.72 g (25.0 mMol) 83 proz., technischem tert.-Butyl-hydroperoxyd in 15 ccm CH_2Cl_2 und 20 ccm Wasser unter Rühren innerhalb 10 Min. bei Raumtemperatur eingetropft. Beim Aufarbeiten nach 3 Stdn. Rühren bei 55° erhielt man 6.20 g (71 %) farblose Nadeln mit Schmp. 119-121° (unter Zersetzung). IR: (KBr) C=O 1771 cm^{-1} (100 % D), 1670 cm^{-1} (84 % D).

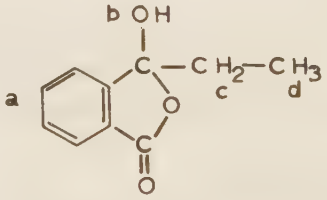
$C_{16}H_{14}ClO_4$ (436.1) Ber. 49.57 C 3.23 H (A 50)
Gef. 49.85 C 3.25 H

Die gegenüber den cyclischen Ausgangsmaterialien neue C=O-Bande bei 1670 cm^{-1} sprach für die Anwesenheit von etwa 46 % offenem Perester neben 3-Phenyl-3-tert.-butylperoxy-tetrachlorphthalid.[z]

C. Darstellung und Reaktionen subst. 3-Alkyl-3-tert.-alkylperoxy-phthalide

1 Propiophenon-o-carbonsäure[83a]

33.0 g (344 mMol) frisch hergestelltes Natriumpropionat wurden mit 50.0 g (338 mMol) Phthalsäureanhydrid und 50.0 g (385 mMol) Propionsäureanhydrid 2 Stdn. bei 165° im Ölbad gehalten. Nach je einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser (1:4) und Benzol erhielt man 22.0 g (37 %) farblose Nadeln mit Schmp. 91° (Lit.[83b] 91-92°). IR: (KBr) C=O 1740 cm^{-1}, OH 3300 cm^{-1}. NMR: a 2.16-2.74 τ, b 4.1τ, c 7.58-7.93τ (4), d 9.00-9.24τ (3).



Nach der Verschiebung der Methylenprotonen nach höherem Feld (im NMR-Spektrum von Propiophenon lag das CH_2-Signal bei 6.95-7.30τ), sowie dem Vorliegen einer einzigen C=O-und OH-Bande im IR lag die hier dargestellte Propiophenon-o-carbonsäure in der cyclischen Lactonform vor.

2 3-tert.-Butylperoxy-3-äthyl-phthalid

a) Veresterung durch azeotropen Wasserentzug

Die direkte Veresterung von Propiophenon-o-carbonsäure mit tert.-Butylhydroperoxyd

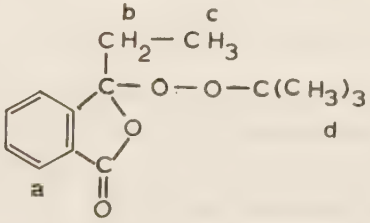
[z] Die Darstellung nach Methode B (S.82) in organischem Medium gelang nicht.

unter Trichloressigsäure-Katalyse und azeotroper Wasserentfernung vermittels n-Hexan (60-70°) führte nach 4 Stdn. Reaktionszeit wieder zu den Ausgangssubstanzen zurück.

b) Veresterung mit 70 proz. Schwefelsäure

Zu der Mischung von 3.00 g (16.9 mMol) Propiophenon-o-carbonsäure und 2.37 g (16.9 mMol) 70 proz. Schwefelsäure in 25 ccm CH_2Cl_2 wurde unter Rühren bei 0° innerhalb 20 Min. die Lösung von 1.53 g (16.9 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd in 10 ccm CH_2Cl_2 eingetropft. Nach 3 Stdn. Rühren bei Raumtemperatur, 20 Min. Erwärmen auf 50° und anschließendem Aufarbeiten erhielt man 2.15 g (51 %) farbloses Öl mit $n_D^{20} = 1.4971$. IR: (CCl_4) C=O 1775 cm^{-1}. NMR: a 2.2-2.7 τ, b 7.8-8.1 τ, c 9.00-9.25 τ, d 8.85 τ.

$C_{14}H_{18}O_4$ (250.3) Ber. 67.18 C 7.25 H
(A 38) Gef. 66.99 C 6.90 H



Die Verbindung ließ sich jodometrisch[a] nicht quantitativ bestimmen: gef. 3.34 % Aktivsauerstoff (ber. 6.39).

Das Vorliegen einer einzigen, bei hohen Wellenlängen absorbierenden C=O-Gruppe sowie das bei hohem Feld erscheinende Methylen-Signal sicherten die cyclische Strukturzuordnung.

Führte man die Veresterung innerhalb 5 Stdn. bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge 85 proz. Phosphorsäure durch, so sank die Ausbeute auf 30 %.

---

[a] s. S. 66

3 Produktanalyse des 3-tert.-Butylperoxy-3-äthyl-phthalids

Analysen-Schema

1 Bestimmung von Äthan

2 Bestimmung des Rückstands

3 Flüchtige Produkte

4 Bestimmung des radikalischen Zerfalls

1 Bestimmung von Äthan

472 mg (1.89 mMol) Peroxyd wurden 1 Stde., bei 160° in 5 ccm Tetralin unter Durchleiten eines schwachen CO_2-Stroms (1 Blase/2 Sek.) zersetzt. Das dabei entstehende Gas wurde so lange in ein Azotometer nach Hempel mit 50 proz. Kalilauge geleitet, bis man wieder Mikrobläschen erhielt. Ausbeute: 25.5 ccm = 60 % (1.14 mMol). Nach dem IR-Spektrum entstand Äthan: C-H 3010-2870 cm^{-1}, 1550-1300 cm^{-1}.[a]

2 Bestimmung des Rückstands

21 Bestimmung von Propiophenon-o-carbonsäure

2.22 g (8.88 mMol) Peroxyd wurden 1 Stde. bei 157° in 10 ccm mit Stickstoff gespültem Tetralin zersetzt und anschließend viermal mit kalter 0.1 n NaOH extrahiert. Nach dem Ansäuern der wässerigen Phase in CH_2Cl_2, Trocknen und Einengen erhielt man 550 mg farblose Nadeln mit Schmp. 75-83°. Nach dem Umkristallisieren aus $CHCl_3/CCl_4$ betrug der Schmp. 86.5-90° und ergab keine Schmp.-depression mit Propiophenon-o-carbonsäure (Lit.[83b] 91-92°). Die IR-Spektren waren ebenfalls identisch: (KBr) C=O 1732 cm^{-1}, OH 2300 cm^{-1}.
Ausbeute: 35 %.

22 Bestimmung von Phthalsäureanhydrid

260 mg (1.04 mMol) Peroxyd wurden 1 Stde. bei 160° in 25 ccm mit Stickstoff gesättigtem Dekalin zersetzt. An Hand der graphischen Auswertung der zu definierten Zeiten abgelesenen Gasvolumina ergab sich für 160° eine Halbwertszeit von 8.5 Min.[b]

---

[a] vgl. DMS-Kartei, Formel-Liste I-III, 1959, Nr. 1633

[b] vgl. S. 98

Nach Einengen der Lösung auf etwa 10 ccm und Abkühlen erhielt man 64.0 mg farblose, lange Nadeln mit Schmp. 127-131°, die mit Phthalsäureanhydrid ohne Depression schmolzen (Lit.[80] 131.6°). Die IR-Spektren waren ebenfalls identisch[a].
Ausbeute: 42 % (0.432 mMol).

3 Flüchtige Produkte

31 Bestimmung von Aceton und tert.-Butanol

34.2 mg Peroxyd wurden in einer Ampulle mit 1 ccm stickstoffgesättigtem Äthylbenzol 3.5 Stdn. bei 155° zersetzt. Bei Verwendung von Toluol als Standard wurde das Produktgemisch an einer 3m langen Säule unter folgenden Bedingungen gaschromatographisch untersucht: 15 % Dinonylphthalat auf Kieselgur, 2.2 atü H_2, 10 Rot.-Einheiten, Detektorstromstärke 200 mA, Temperaturen: Säule 87°, Injektor 140°, Detektor 140°.

	Menge	Fläche	f(../Toluol)	ber. Menge	R_t (Min)
Eichgemisch:					
Aceton	22.6 mg	66	1.032		2.06
tert.-Butanol	11 mg	26	0.836		2.88
Toluol	23 mg	65			14.6
Benzol	2.089 g				
Probe:					
Aceton		8		1.43 mg	2.12
tert.-Butanol		30		6.62 mg	2.94
Toluol	15.7 mg	85			14.8
Äthylbenzol	1 ccm				

Bei der Zersetzung des Peroxyds entstanden 18 % Aceton und 66 % tert.-Butanol.

4 Bestimmung des Jodverbrauchs bei der Thermolyse

1.51 mg Peroxyd und 3.56 mg Jod wurden 2 Stdn. bei 150° in 15 ccm stickstoffgesättigtem Toluol zersetzt. Nach der Extinktionsabnahme wurden 62 % der erwarteten Radikale durch Jod abgefangen. (E_o = 0.95 bei einer Anfangskonzentration von

---

[a] vgl. DMS-Kartei, Formel-Liste IV-VI, 1963, Nr. 7703

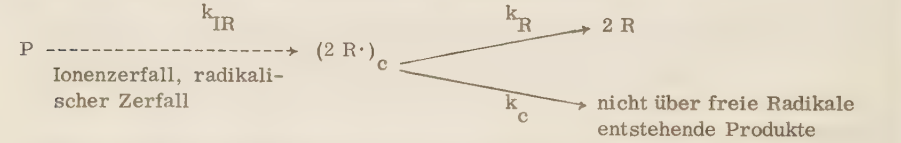
$9.34 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Jod und $4.00 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Peroxyd; $E_{2Stdn.} = 0.61$, Blindwert ohne Peroxydzusatz 0.116, $\varepsilon_o = 1055$; weitere Bedingungen s. unten).

4 Bestimmung der Aktivierungsparameter

Da sich für das 3-tert.-Butylperoxy-3-äthyl-phthalid kein jodometrisches Titrationsverfahren finden ließ, wurden bei verschiedenen Temperaturen Radikalabfangversuche in Toluol unternommen. Peroxyd und Jod wurden im Verhältnis 100 bis 10:1 in stickstoffgesättigtem Toluol gelöst und dann thermisch zersetzt.

Ableitung der Gleichung für die Radikalabfang-Kinetik

Das Reaktionsgeschehen wird durch folgendes Schema wiedergegeben:



Aus dem Lösungsmittelkäfig $(2\ R\cdot)_c$, in dem sich die beiden zunächst entstehenden Radikale befinden, führen 2 Reaktionen weiter: k_R beschreibt den Anteil, der als freies Radikal in der Lösung auftritt und durch Jod abgefangen wird; k_c ist der Anteil nicht über freie Radikale entstehender Produkte, der somit nicht erfaßt wird. Damit vereinfacht sich das oben angegebene Schema wie folgt:

$$P \xrightarrow{k_r} 2\ R\ , \quad 2\ R + J_2 \xrightarrow{k_2} 2\ RJ$$

Im stationären Gleichgewicht gilt für den Zwischenstoff R:

$$\frac{d\ R}{d\ t} = 2\ k_r \cdot P - 2\ k_2 \cdot (R)^2 \cdot (J_2) = O$$

daraus folgt $$(R)^2 = \frac{k_r \cdot P}{k_2 \cdot (J_2)}$$

Weiterhin gilt für die Abfangreaktion:

$$\frac{d\ (J_2)}{d\ t} = k_2 \cdot (J_2) \cdot (R)^2$$ durch Ersatz von $(R)^2$ erhält man

folgende Gleichung $$\frac{d\ (J_2)}{d\ t} = k_r \cdot P$$

Da das Peroxyd in großem Überschuß eingesetzt wird, gilt $P = P_o$. Damit kann bei der folgenden Integration P als Konstante behandelt werden. Die Integration führt zu folgender Gleichung: $(J_2)_o - (J_2)_t = k_r \cdot P \cdot t$

Da die Extinktion $E = \varepsilon_o \cdot d \cdot (J_2)$, gilt $E_o - E_t = \varepsilon_o \cdot d \cdot k_r \cdot P \cdot t$ oder $E_t = -\varepsilon_o \cdot d \cdot k_r \cdot P \cdot t + E_o$.

Wird die Extinktion E der Lösung gegen die Zeit t (in Sek.) aufgetragen, so ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung sich k_r nach folgender Gleichung ermitteln läßt:

$$k_r = \frac{-\text{tg}\,\alpha}{P \cdot \varepsilon_o \cdot d}$$

wobei für P die Anfangskonzentration des Peroxyds eingesetzt wird.

Das eingesetzte Jod wurde durch Sublimation im Vakuum gereinigt. Toluol wurde über konz. Schwefelsäure, dann über Natriumhydroxyd gerührt und über Calciumhydrid getrocknet. Anschließend destillierte man über eine 1 m lange Kolonne unter Stickstoff. Der Extinktionskoefizient wurde bei 498 mμ und 25° zu $\varepsilon_o = 1055 \pm 30$ (Lit.[45] 967 ± 27 bei 56.0°) bestimmt.[a]

Zersetzung bei 100° ± 0.3°

132 mg Peroxyd/ 25 ml Toluol $= 2.11 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

4.95 mg Jod/ 25 ml Toluol $= 7.81 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

Probe	t Sek$\cdot 10^3$	E
1	4.5	0.77
2	9.0	0.53
3	12.6	0.345
4	16.2	0.205
5	185.4	0.08
6	216.0	0.00

$E_o = 0.91$

$$k_r = \frac{0.925}{20.4 \cdot 10^3 \cdot 2.11 \cdot 10^{-2} \cdot 1055} \quad [b] \qquad = 2.034 \cdot 10^{-6}\ (\text{Sek}^{-1})$$

Die Halbwertszeit beträgt 94.5 Stdn. bei 100° ± 0.3°

---

[a] Zur Messung diente ein Einstrahl-Spektralphotometer PMQ II der Firma Carl Zeiss, Oberkochen.

[b] Ideale Punkte der Geraden mit $\text{tg}\,\alpha = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$

Zersetzung bei $120^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$

297.5 mg Peroxyd/50 ml Toluol $= 2.38 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

10.68 mg Jod/50 ml Toluol $= 8.42 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

Probe	t Sek$\cdot 10^{2}$	E
1	3.0	0.74
2	6.0	0.6
3	9.6	0.385
4	13.5	0.212
5	16.5	0.046
6	18.0	0.008

$E_o = 0.92$

$$k_r = \frac{0.925}{17.4 \cdot 10^{2} \cdot 2.38 \cdot 10^{-2} \cdot 1055} = 2.11 \cdot 10^{-5} \ (\text{Sek}^{-1})$$

Die Halbwertszeit beträgt 9.1 Stdn. bei $120^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$.

Zersetzung bei $130^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ Konzentrationen wie bei 120°

Probe	t Sek$\cdot 10^{2}$	E
1	2.4	0.66
2	4.5	0.285
3	5.4	0.11
4	6.0	0.03
5	6.6	0.00

$$k_r = \frac{1.5}{6.10 \cdot 10^{2} \cdot 2.38 \cdot 10^{-2} \cdot 1055} = 6.75 \cdot 10^{-5} \ (\text{Sek}^{-1})$$

Die Halbwertszeit beträgt 171 Min. bei $130^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$.

$E_A = 34.8 \pm 0.4$ kcal/Mol

$\Delta H^{\neq} = 34.0 \pm 0.4$ kcal/Mol[a]

$\Delta S^{\neq} = 6 \pm 1$ Clausius

Für 150° errechnet sich eine Halbwertszeit von 24.2 Min.

---

[a] Gerade der EYRING-Gleichung: S. 119

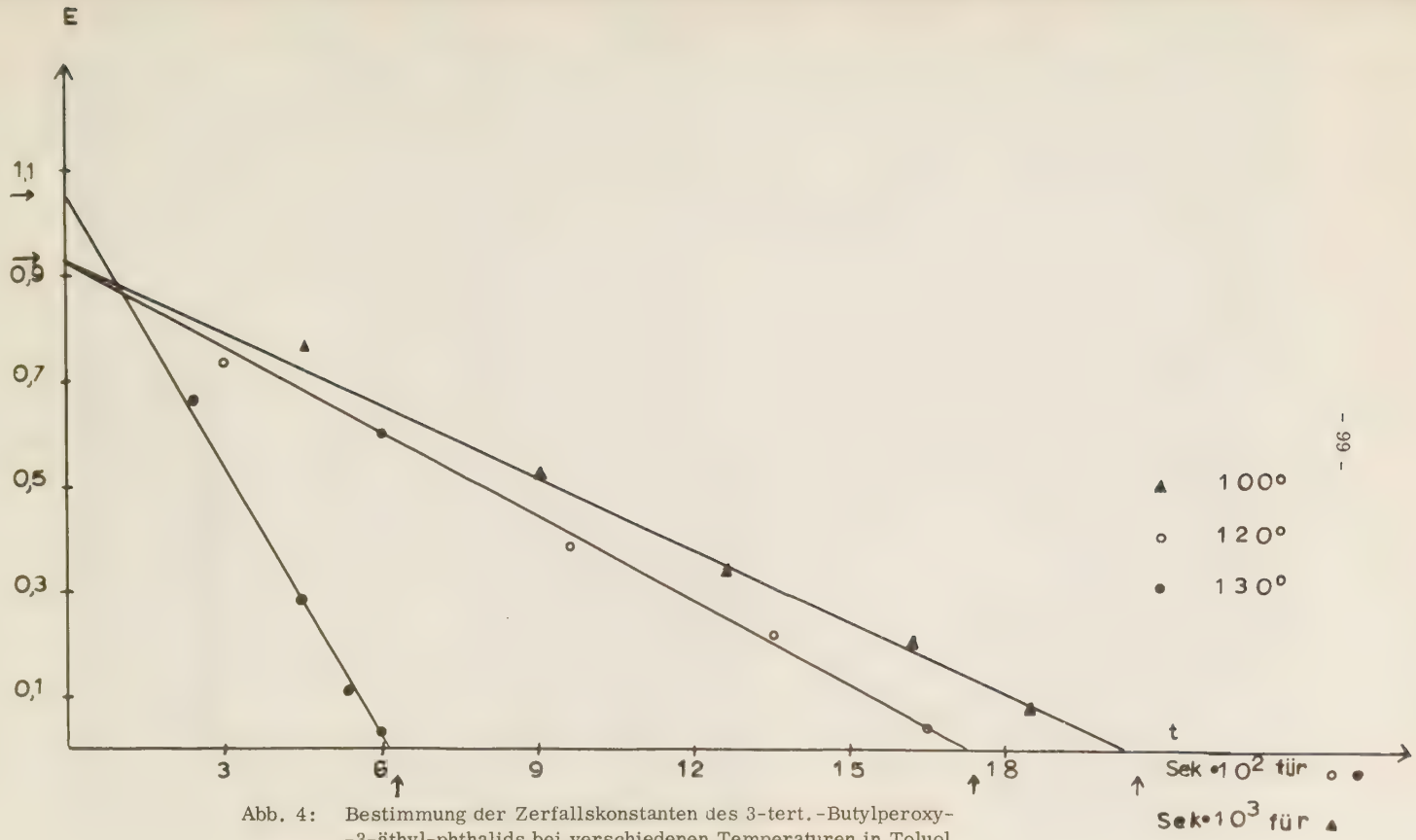
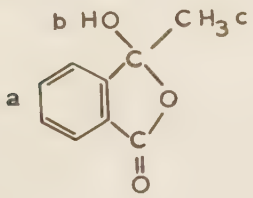


Abb. 4: Bestimmung der Zerfallskonstanten des 3-tert.-Butylperoxy--3-äthyl-phthalids bei verschiedenen Temperaturen in Toluol (ermittelt durch Extinktionsabnahme zugesetzten Jods)

5 Acetophenon-o-carbonsäure

Die Darstellung von Acetophenon-o-carbonsäure durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Acetanhydrid nach GABRIEL[84] gelang nicht in präparativem Maßstab. Dagegen lieferte die Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Malonsäure[85] in 43 % proz. Ausbeute (Lit.[85] 49 %) ein farbloses Produkt mit Schmp. 113-115° (Lit.[85] 114-115°). IR: (KBr) C=O 1720 cm^{-1}, OH 3260 cm^{-1}; beide Banden sind scharf ausgeprägt. NMR: a 2.05-2.55 τ, b 3.83 τ, c 8.02 τ. Zum Vergleich sei die Lage des

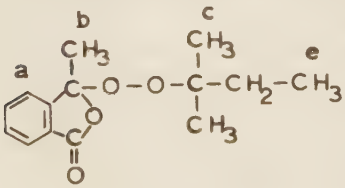


Methyl-Signals in Acetophenon angegeben: 7.45 τ. (Lit.[86]).

In Analogie zur Propiophenon-o-carbonsäure sprachen auch hier die spektralen Daten für das Vorliegen einer cyclischen Lactonform.

6 3-tert.-Amylperoxy-3-methyl-phthalid

4.93 g (30.0 mMol) Acetophenon-o-carbonsäure wurden mit 4.69 g (45.0 mMol) tert.-Amylhydroperoxyd (technisch) und 6.30 g (45.0 mMol) 70 proz. Schwefelsäure 4 Stdn. bei 25° in 45 ccm CH_2Cl_2 gerührt. Nach dem Aufarbeiten erhielt man 5.65 g (75 %) farblose Flüssigkeit mit n_D^{20} = 1.4972. IR: (CCl_4) C=O 1775 cm^{-1}. NMR: a 2.05-2.55 τ, b 8.22 τ, c 8.87 τ; e 9.00-9.30 τ (3). Nach dem Vorliegen einer einzigen C=O-Bande im IR sowie dem bei hohem Feld erscheinenden Methyl-Signal b lag das



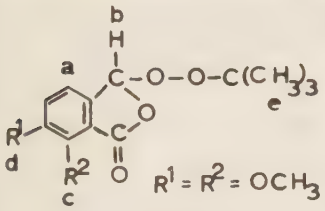
Peroxyd in der cyclischen Lactonform vor. Wegen der Verwendung technischen tert.-Amylhydroperoxyds war das Produkt nicht ganz analysenrein.

$C_{14}H_{18}O_4$ (250.3) Ber. 67.18 C 7.25 H
(A 46) Gef. 68.10 C 7.20 H

7 3-tert.-Butylperoxy-6.7-dimethoxy-phthalid

5.50 g (26.1 mMol) Opiansäure wurden mit 2.70 g (30.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd und 4.20 g (30.0 mMol) 70 proz. Schwefelsäure 1.5 Stdn. in einer Mischung von 50 ccm CH_2Cl_2 und 2 ccm Äther bei Raumtemperatur gerührt. Dabei ging die Opian-

säure ganz in Lösung. Nach dem Aufarbeiten erhielt man 6.01 g (82 %) farblose Nadeln mit Schmp. 68-76°. IR: (CCl_4) C=O 1780 cm^{-1}. NMR: a 2.84 τ, b 3.53 τ, c 5.94 τ, d 6.09 τ, e 8.72 τ. Nach dem Vorliegen einer einzigen C=O-Bande bei hohen Wellenlängen sowie dem bei hohem Feld erscheinenden Proton b [z] handelte es sich auch hier um ein rein ringgeschlossenes Lactonperoxyd.



$C_{14}H_{18}O_6$ (282.3) Ber. 59.56 C 6.43 H
(A 56) Gef. 60.04 C 6.68 H

D. Darstellung und Reaktionen subst. γ-tert.-Alkylperoxy-γ-lactone

γ-Chlor-γ-valerolacton und Lävulinsäurechlorid (Lit.[32])

Zu 12.8 g (110 mMol) Lävulinsäure ließ man unter gelegentlichem Kühlen mit einem Eisbad innerhalb 5 Min. 14.2 g (120 mMol) Thionylchlorid zutropfen. Nach 20 Min. Rühren bei Raumtemperatur wurde überschüssiges Thionylchlorid abgezogen, bis 25°/0.001 Torr erreicht waren. Ausbeute: 13.2 g (90 %) einer dunkel gefärbten Flüssigkeit mit n_D^{20} = 1.4600 und 89.6 % Cl^-. IR: (CCl_4) C=O 1800 cm^{-1} (100 % D), 1705 cm^{-1} (95 % D).

Unter denselben Bedingungen führte die Umsetzung mit Oxalylchlorid zu einem Produkt (87 % Cl^-), das nach dem IR-Spektrum (C=O 1810 cm^{-1} (CCl_4)) aus reinem γ-Chlor-γ-valerolacton bestand.

γ-tert.-Butylperoxy-γ-valerolacton

Methode A

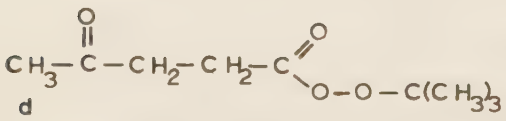
3.37 g (25.0 mMol) γ-Chlor-γ-valerolacton in 20 ccm CH_2Cl_2 wurden innerhalb 20 Min. unter Rühren bei 10° zu der Lösung von 3.60 g (40.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd und 3.22 g (30.0 mMol) 2.6-Lutidin in 30 ccm CH_2Cl_2 eingetropft. Beim

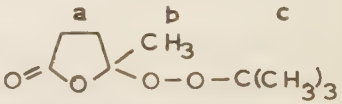
---

[a] vgl. mit der allgemeinen Lage von aromatischen Aldehyd-Protonen (Lit.[87]): 0.1-0.5 τ.

Aufarbeiten nach 2 Stdn. Rühren isolierte man 3.75 g (80 %) farblose Kristalle mit Schmp. 42-44°. IR: (CCl_4) C=O 1780 cm^{-1}. NMR: a 7.40-7.90τ, b 8.45τ, c 8.78τ. Nach der Anwesenheit einer einzigen, bei hohen Wellenlängen liegenden C=O-Bande, sowie dem bei hohem Feld erscheinenden Methyl-Signal lag das Peroxyd zu 100 % in der cyclischen Lactonform vor. Aktivsauerstoff: 8.51 % [z] (ber. 8.50 %).

$C_9H_{16}O_4$ (188.2) Ber. 57.43 C 8.57 H
(A 35) Gef. 57.62 C 8.50 H

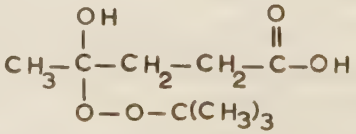




Methode B

3.44 g (29.6 mMol) Lävulinsäure wurden mit 3.60 g (40.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd und 5.60 g (40.0 mMol) 70 proz. Schwefelsäure 7 Stdn. bei 5° gerührt. Beim Aufarbeiten erhielt man 4.10 g (74 %) farblose, fächerartige Kristalle mit Schmp. 39-40°. IR: (CCl_4) C=O 1785 cm^{-1} (100 % D), CH_3-C=O 1735, 1719 cm^{-1} (60 % D); im übrigen war das Spektrum identisch mit dem über das Säurechlorid dargestellten Peroxyd. NMR: Zu den obigen Signalen trat noch das der Methyl-Gruppe d bei 7.85τ hinzu; nach dem Flächenverhältnis der Protonen b:d lag zu 80 % γ-tert.-Butylperoxy-γ-valerolacton neben offenem Lävulinsäure-tert.-butylperoxyester vor.

Das so hergestellte Peroxyd glich einem von F. H. DICKEY[36] aus Lävulinsäure, tert.-Butylhydroperoxyd und Chlorwasserstoff/Calciumchlorid dargestellten Produkt mit Schmp. 43-45°. DICKEY hatte seinem Peroxyd die Struktur einer γ-Oxy-γ-tert.-butylperoxy-valeriansäure zugeordnet.



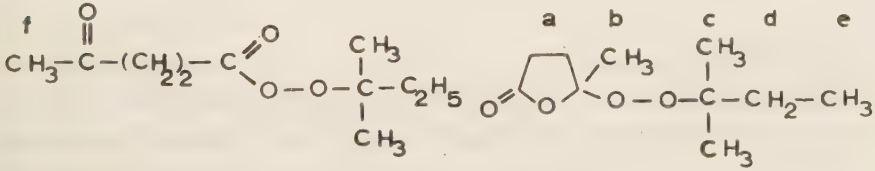
---

[z] s. S. 66

γ-tert.-Amylperoxy-γ-valerolacton

6.73 g (50.0 mMol) γ-Chlor-γ-valerolacton in 25 ccm CH_2Cl_2 wurden innerhalb 20 Min. unter Rühren im Eisbad zu der Mischung von 3.20 g (80.0 mMol) Natriumhydroxyd und 8.34 g (80.0 mMol) tert.-Amylhydroperoxyd in 5 ccm Wasser und 30 ccm CH_2Cl_2 eingetropft. Beim Aufarbeiten nach 2 Stdn. Rühren bei Raumtemperatur erhielt man 9.63 g (95 %) farblose Flüssigkeit mit n_D^{20} = 1.4345. IR: (CCl_4) C=O 1775 cm^{-1} (100 % D), 1720 cm^{-1} (43 % D). NMR: a 7.30-7.85τ, b 8.45τ, c 8,82τ, d 8.40-8.65τ, e 9.00-9.27τ, f 7.85τ. Nach dem Flächenverhältnis der Methyl-Protonen b:f entstand zu 80 % γ-tert.-Amyl-peroxy-γ-valerolacton neben offenem Perester. Aktivsauerstoff: 7.91 % (ber. 7.90) [z]

$C_{10}H_{18}O_4$ (202.2) Ber. 59.38 C 8.97 H
(A 36) Gef. 58.80 C 9.36 H



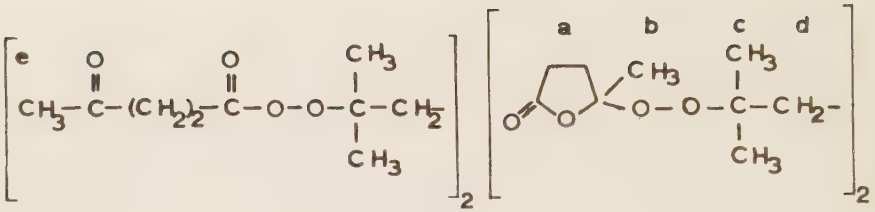
Reaktion von 2.5-Dimethyl-2.5-dihydroperoxy-hexan mit γ-Chlor-γ-valerolacton

3.36 g (25.0 mMol) Säurechlorid in 15 ccm CH_2Cl_2 wurden unter Rühren innerhalb 20 Min. bei 0° zu der Lösung von 2.68 g (15.0 mMol) 2.5-Dimethyl-2.5-dihydroperoxy-hexan und 2.37 g (30.0 mMol) Pyridin in 40 ccm CH_2Cl_2 eingetropft. Beim Aufarbeiten nach 4 Stdn. Rühren bei 0° erhielt man 4.48 g (97 %) farblose Kristalle mit Schmp. 74-85°, Zersetzung ab 148°. IR: (CCl_4) C=O 1780 cm^{-1} (100 % D), 1719 cm^{-1} (24 % D). NMR: a 7.25-7.70 τ, b 8.40 τ, c 8.78 τ, d 8.45 τ, e 7.81τ. Nach dem Verhältnis der C=O-Banden sowie dem Flächenverhältnis der Protonen b:e entstand zu 86 % 2.5-Bis (γ-peroxy-γ-valerolacton)-2.5-dimethylhexan neben offenem Perester. Aktivsauerstoff [z]: 8.37 % (ber. 8.54 %).

$C_{18}H_{30}O_8$ (374.4) Ber. 57.74 C 8.08 H
(A 43) Gef. 58.10 C 7.96 H

---

z
s. S. 66



Produktanalyse der γ-tert.-Butylperoxy-γ-valerolacton-Thermolyse

1 CO_2-Bestimmung

407 mg Peroxyd wurden 4.5 Stdn. bei 150° in 10 ccm stickstoffgesättigtem Tetralin in der auf S. 74 beschriebenen Apparatur zersetzt. In dem Natronasbestrohr ließ sich keine Gewichtszunahme feststellen.

2 Gas-Bestimmung

356 mg Peroxyd wurden 1.5 Stdn. bei 160° in 5 ccm mit CO_2 gespültem Tetralin zersetzt und das dabei entwickelte Gas in ein Azotometer mit 50 proz. Kalilauge geleitet. Es wurden 7 ccm Gas (17 %) entwickelt, das jedoch wegen der großen Verdünnung im IR keine Absorption verursachte.

3 Bestimmung von Pseudolävulinsäure

19.68 g (104.5 mMol) Peroxyd wurden 2 Stdn. bei 165° in 100 ccm mit Stickstoff gespültem Dekalin zersetzt. Nach Zugabe von 60 ccm 2 n NaOH rührte man 45 Min. bei 100°. Anschließend wurde viermal mit jeweils 10 ccm kalter 1 n NaOH extrahiert. Zur Abtrennung eines braunen, klebrigen Öls wurden die vereinigten alkalischen Auszüge mit Petroläther (70°) durchgeschüttelt und danach in CH_2Cl_2 angesäuert. Nach dem Abtrennen, Trocknen und Einengen der org. Phase erhielt man 4.62 g schwach gelbe Flüssigkeit. Während der Destillation ging die Substanz bei 78-80°/0.001 Torr über und wanderte, auf Kieselgel G aufgetragen, einheitlich in einem polaren Laufmittel (C_2H_5OH : NH_3 (25 %) : H_2O = 100:16:12). IR: (CCl_4) C=O 1710 cm^{-1}, OH 3500-2300 cm^{-1}.

Zur Bestimmung des Äquivalentgewichts wurden 110 mg Säure mit 10 ml 0.1 n NaOH versetzt und mit 0.1 n HCl gegen Phenolphthalein zurücktitriert. Gef.: 9.15 ml 0.1 n NaOH; Äquivalentgewicht 120.1 (ber. 116.1).

Zur weiteren Charakterisierung wurde ein Teil der Säure mit dem gleichen Volumen Phenylhydrazin und dem halben Volumen Benzol 45 Min. auf 90° erwärmt. Nach dem Umkristallisieren aus 50 proz. Äthanol erhielt man farblose Nadeln mit Schmp. 178-179°, die mit authentischem Phenylhydrazo-lävulinsäurephenylhydrazid keine Schmpdepression ergaben (Lit.[88] 178-179°). Die IR-Spektren waren ebenfalls identisch: (KBr) NH 3290 cm^{-1}, C=O-NH 1673 cm^{-1}, C=N 1594 cm^{-1}.

$C_{17}H_{20}N_4O$ (296.4)	Ber.	68.89 C	6.80 H	18.91 N
(A 64, 65)	Gef.	68.46 C	6.69 H	19.82 N

Während sich Lävulinsäure leicht mit Semicarbazid aus wässeriger Lösung ausfällen ließ, gelang dies mit dem isolierten Produkt erst nach längerem Erhitzen. Vier Tropfen Substanz wurden mit gleichen Teilen Semicarbazid. HCl und Natriumacetat in 2 ccm Wasser eine Stde. bei 95° gehalten. Nach dem Abkühlen und Anreiben mit einem Glasstab erhielt man farblose Nadeln mit Schmp. 179-182° (unter Zersetzung), die mit authentischem Material keine Schmp.-Depression ergaben (Lit.[89] 183-184°. Auf Grund der Derivate und des IR-Spektrums (eine C=O-Bande) wurde der isolierten Substanz die Pseudoform der Lävulinsäure zugeordnet. Authentische Lävulinsäure ging bei 134-135°/10 Torr über (Lit.[90] 148-149°/15 Torr) und wies im IR zwei C=O-Banden auf: (CCl_4) 1710 cm^{-1} (100 % D), 1809 cm^{-1} (96 % D).
Durch Extraktion wurden somit 4.62 g (39.8 mMol, 38 %) Pseudolävulinsäure isoliert. Titrierte man dagegen eine Lösung von 68.3 mg Peroxyd in 1 ml stickstoffgesättigtem Tetralin nach 16-stündigem Erhitzen auf 149° direkt mit 0.1 n NaOH in Äthanol gegen Phenolphthalein, so erhöhte sich die Ausbeute auf 102 % (3.70 ml 0.1 n NaOH unter Berücksichtigung des Blindwertes).

4 Bestimmung von Aceton und tert.-Butanol

39.7 mg Peroxyd wurden in einer Ampulle mit 1 ml stickstoffgesättigtem Äthylbenzol 6 Stdn. bei 150° zersetzt. Unter Zugabe von Toluol als Standard wurde das Produktgemisch unter folgenden gaschromatographischen Bedingungen analysiert: 3 m Säule mit 15 % Dionylphthalat auf Kieselgur, 2 atü H_2, 15 Rot.-Einheiten, Detektorstromstärke 200 mA, Temperaturen: Säule 90°, Injektor 140°, Detektor 140°.

	Menge	Fläche	f(../Toluol)	ber. Menge	R_t Min
Eichgemisch:					
Aceton	18.9 g	59	1.14		2.46
tert.-Butanol	11.3 mg	32	1.03		3.46
Toluol	32.4 mg	89			18.0
Benzol	1.968 g				
Probe:					
Aceton		28		1.97 mg	2.41
tert.-Butanol		71		5.52 mg	3.36
Toluol	35.7 mg	446			16.8
Äthylbenzol	1 ml				

Bei der Zersetzung des Peroxyds entstanden 16 % Aceton und 35 % tert.-Butanol.

5 Thermolyse in einer Lösung von Jod in Toluol

1.12 mg Peroxyd ($3.96 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) wurden mit 3.70 mg Jod ($9.74 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) 5 Stdn. bei 150° in 15 ml stickstoffgesättigtem Toluol zersetzt. Der Verbrauch an Jod wurde durch Messung der Extinktionsdifferenz bei 498 mμ bestimmt (E_o = 0.98, $E_{5\ Std.}$ = 0.412, Blindwert ohne Peroxydzusatz = 0.29. ε_o = 1055. Es wurden 78 % des eingesetzten Peroxyds durch Jod abgefangen.

6 Bestimmung der Aktivierungsparameter [z]

Nach der Aktivsauerstoffbestimmung war das eingesetzte Peroxyd zu 97.5 % rein: 8.31 % Aktivsauerstoff (ber. 8.50).

---

z Methodik s. S. 66

Zersetzung bei $135.3^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$

Jede Ampulle enthielt 78.8 mg Peroxyd/2 ml Tetralin (0.209 Mol/l)

Probe	$t(Sek \cdot 10^{2})$	0.1 n $Na_2S_2O_3$ ml	% Akt. O_2	c_o/c	log c_o/c
1	18	8.08	8.21	1.01	0.005
2	36	5.69	5.78	1.435	0.159
3	108	2.56	2.60	3.20	0.504
4	162	1.33	1.35	6.15	0.789
5	234	0.74	0.75	11.08	1.044
6	504	0.00	0.00	-	-

$$k_1 = 2.303 \frac{1.11}{24\,000} = 1.063 \cdot 10^{-4} \quad (Sek^{-1})$$

Die Halbwertszeit beträgt 109 Min. bei 135.3°.

Zersetzung bei $142.9^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$

Jede Ampulle enthielt 75.4 mg Peroxyd/2 ml Tetralin (0.200 Mol/l)

Probe	$t(Sek \cdot 10^{2})$	0.1 n $Na_2S_2O_3$ ml	% Akt. O_2	c_o/c	log c_o/c
1	12	6.81	7.22	1.15	0.061
2	24	5.19	5.50	1.51	0.179
3	36	3.36	3.56	2.335	0.368
4	54	1.81	1.92	4.33	0.636
5	96	0.93	0.986	8.43	0.926
6	144	0.26	0.276	30.1	1.478
7	252	0.00	0.00	-	-

$$k_1 = 2.303 \frac{1.47}{14\,400} = 2.35 \cdot 10^{-4} \quad (Sek^{-1})$$

Die Halbwertszeit beträgt 49 Min. bei 142.9°.

Zersetzung bei $151.0^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$

Jede Ampulle enthielt 82.14 mg Peroxyd/2 ml Tetralin (0.218 Mol/l)

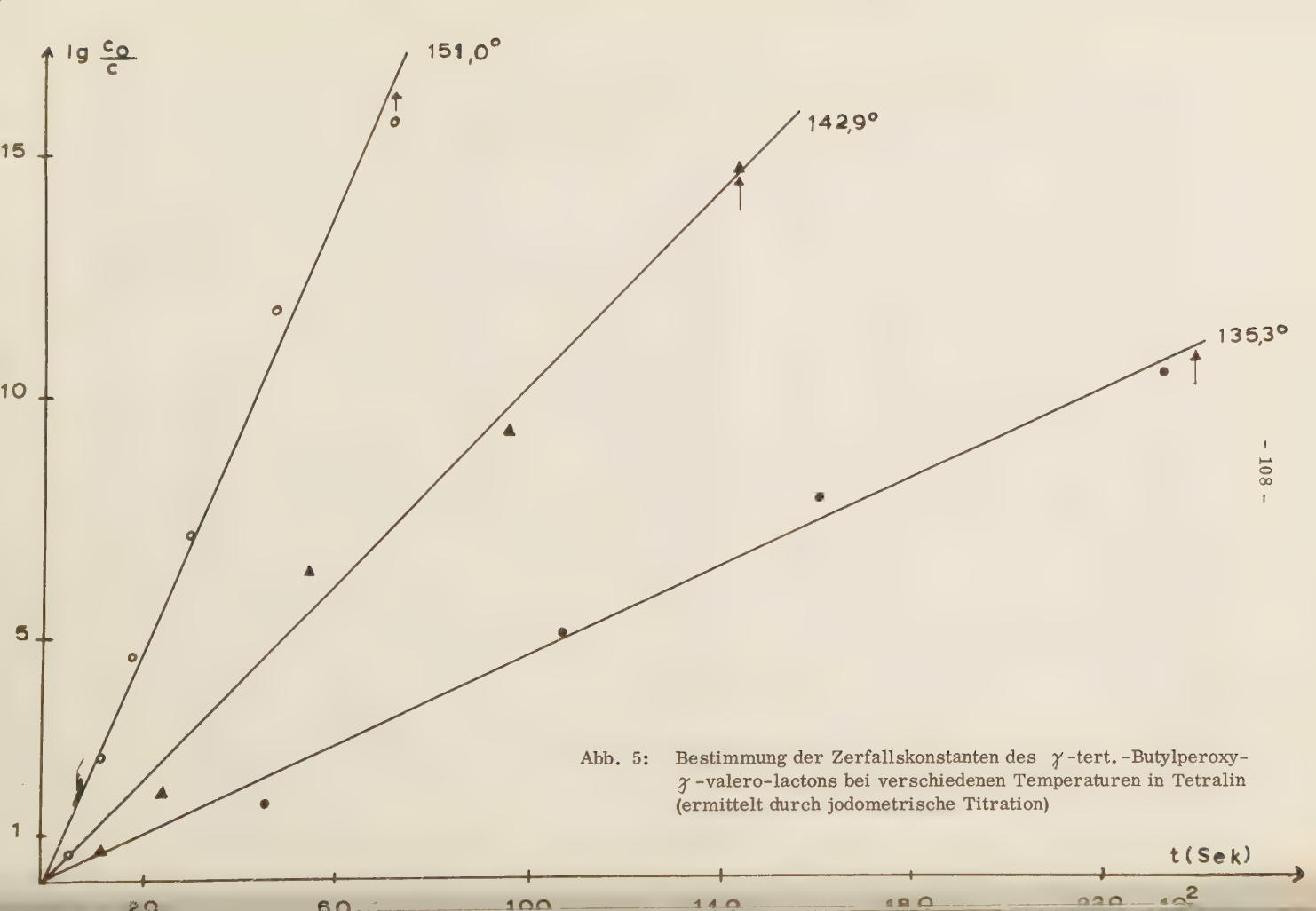


Abb. 5: Bestimmung der Zerfallskonstanten des γ-tert.-Butylperoxy-γ-valero-lactons bei verschiedenen Temperaturen in Tetralin (ermittelt durch jodometrische Titration)

Probe	t(Sek·10^2)	0.1 n $Na_2S_2O_3$ ml	% Akt. O_2	c_o/c	log c_o/c
1	6	7.43	7.24	1.15	0.060
2	12	4.76	4.64	1.79	0.253
3	18	2.94	2.86	2.91	0.463
4	30	1.65	1.61	5.16	0.712
5	48	0.65	0.633	13.1	1.118
6	72	0.23	0.224	37.1	1.569
7	180	0.00	0.00	-	-

$k_1 = 2.303 \frac{1.65}{7200} = 5.27 \cdot 10^{-4}$ (Sek^{-1})

Die Halbwertszeit beträgt 22 Min. bei 151.0°.

E_A = 35.0 ± 1.0 kcal/Mol

$\Delta H^{\neq}$ = 34.3 ± 1.0 kcal/Mol[a]

$\Delta S^{\neq}$ = 7 ± 2 Clausius

γ-tert.-Butylperoxy-γ-phenyl-butyrolacton

Die Reaktion von ß-Benzoyl-propionsäure mit Thionylchlorid bzw. Oxalylchlorid führte auch bei Verwendung von Methylenchlorid als Verdünnungsmittel nur zu unreinen, teilweise polymeren Substanzgemischen. Die Umsetzung mit tert.-Butylhydroperoxyd mußte daher über eine direkte Veresterung angestrebt werden.

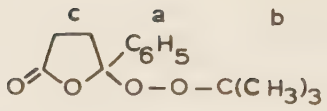
4.45 g (25.0 mMol) ß-Benzoyl-propionsäure und 3.97 g (28.4 mMol) 70 proz. Schwefelsäure in 60 ccm CH_2Cl_2 wurden innerhalb 5 Min. unter Rühren bei 0° mit einer Lösung von 2.25 g (25.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd in 10 ccm CH_2Cl_2 vereinigt. Beim Aufarbeiten nach 6 Stdn. Rühren bei 0° isolierte man 2.20 g (35 %) farblose Nadeln mit Schmp. 37-43°, Zersetzung ab 132°. IR: (CCl_4) C=O 1795 cm^{-1}. NMR: a 2.50-2.70τ, b 8.77τ, c 7.05-7.55τ. Die gegenüber ß-Benzoyl-propionsäure (C=O 1680-1720 cm^{-1}) nach hohen Wellenlängen verschobene scharfe C=O-Bande sprach für das Vorliegen einer rein cyclischen Struktur. Aktivsauerstoff: 6.48 % (ber. 6.38 %)[b]

$C_{14}H_{18}O_4$ (250.3) Ber. 67.18 C 7.25 H
(A 42) Gef. 66.97 C 7.16 H

---

[a] Gerade der EYRING-Gleichung: S. 119

[b] s. S. 66



E. Darstellung und Reaktionen subst. 3-Alkyloxy-3-tert.-butylperoxy-phthalide

Reaktion von Phthalsäure-methylester-chlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd

Phthalsäure-methylester

Unter Zugabe einer Spatelspitze Kaliumcyanid wurde Phthalsäureanhydrid mit einem 6-fachen Überschuß Methanol 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol erhielt man in 49 proz. Ausbeute farblose, feine Nädelchen mit Schmp. 80-84° (Lit.[91] 82.5°). NMR: C_6H_4 2.00 - 2.50 τ, CH_3 6.10 τ.

Phthalsäure-methylester-chlorid

10.8 g (60.0 mMol) Phthalsäure-methylester wurden mit 14.3 g (120 mMol) Thionylchlorid zwei Stdn. bei 25° behandelt. Dann wurde überschüssiges Thionylchlorid bei 25°/11 Torr abgezogen. Man erhielt 12.5 g (105 %) viskoses Öl mit 103 % Cl^-.
IR: (Film) C=O 1666-1750 cm^{-1}. [z]

Umsetzung des Säurechlorids mit tert.-Butylhydroperoxyd

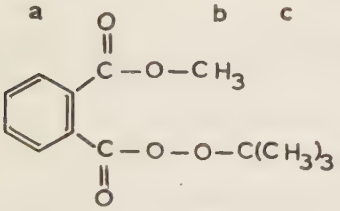
a) bei 0°

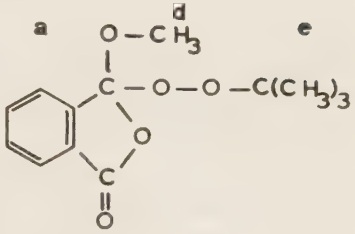
5.95 g (30.0 mMol) frisch hergestelltes Phthalsäure-methylester-chlorid in 20 ccm CH_2Cl_2 wurden unter Rühren bei 0° innerhalb 20 Min. zu der Lösung von 2.79 g (31.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd und 3.22 g (30.0 mMol) 2.6-Lutidin in 20 ccm CH_2Cl_2 eingetropft. Beim Aufarbeiten nach 4 Stdn. Rühren bei 0° erhielt man 6.00 g (79 %) farbloses Öl mit n_D^{20} = 1.5089. IR: (CCl_4) C=O 1780 cm^{-1} (84 % D), CO_2-CH_3 1730 c (100 % D). NMR: a 2.10-2.50 τ, b 6.12 τ, c 8.65 τ, d 6.34 τ, e 8.82 τ. Nach dem Flächenverhältnis der Protonen d:b und e:c lag zu 38 % 3-Methoxy-3-tert.-butyl-

[z] Nach H. MEYER[38] zersetzt sich das Säurechlorid bei längerem Stehen in Phthalsäureanhydrid und Methylchlorid.

peroxy-phthalid neben offenem Perester vor.

$C_{13}H_{16}O_5$ (252.3) Ber. 61.89 C 6.39 H
(A 45) Gef. 61.29 C 5.90 H





b) bei 45°

Ließ man innerhalb 30 Min. unter Rühren bei 45° die Lösung des Säurechlorids in CH_2Cl_2 zu der Lösung von tert.-Butylhydroperoxyd und 2.6-Lutidin in CH_2Cl_2 eintropfen und rührte dann noch 30 Min., so erhöhte sich mit der Ausbeute (90 %) auch der Anteil des cyclischen Lactonperoxyds. Nach dem Flächenverhältnis der Protonen d:b und e:c lag zu 59 % 3-Methoxy-3-tert.-butylperoxy-phthalid neben offenem Perester vor.

c) Umsetzung bei 70° unter synchronem Zutropfen von Säurechlorid und Base

3.15 g (35.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd wurden bei 70° unter Rühren in 30 ccm $CHCl_3$ vorgegeben und dann innerhalb 20 Min. die Lösungen von 3.22 g (30.0 mMol) 2.6-Lutidin in 15 ccm $CHCl_3$ und 5.95 g (30.0 mMol) Säurechlorid in 30 ccm $CHCl_3$ gleichzeitig über zwei Tropftrichter so zugegeben, daß ein geringer Basenunterschuß während der Reaktion herrschte. Beim Aufarbeiten nach weiteren 20 Min. Rühren erhielt man 5.40 g (71 %) teilweise kristallisierendes Öl mit $n_D^{20} = 1.4980$. Nach dem Flächenverhältnis der Protonen d:b und e:c entstand zu 73 % 3-Methoxy-3-tert.-butylperoxyphthalid neben offenem Perester. Durch Versetzen mit Petroläther (40°) konnte die kristalline Komponente mit etwa 85 % Lactonperoxyd abgetrennt werden; Schmp. 42-51°.

d) Negative Versuche

Die direkte Veresterung von Phthalsäure-methylester mit tert.-Butylhydroperoxyd und 70 proz. Schwefelsäure bei 0° sowie die Umsetzung des Säurechlorids mit tert.-

Butylhydroperoxyd und 2.6-Lutidin in n-Hexan bei 70° (nach b) führten nur in 5-8 proz. Ausbeute zu einem Produkt, das nach den IR-Spektren zu etwa gleichen Teilen aus cyclischem Peroxyd und offenem Perester bestand.

Reaktion von Tetrachlorphthalsäure-methylester-chlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd

Tetrachlorphthalsäure-methylester

Unter Zugabe einer Spatelspitze Kaliumcyanid wurde Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit einem dreifachen Überschuß Methanol 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen überschüssigen Methanols und Umkristallisieren aus Benzol, dem etwas CH_2Cl_2 beigefügt war, erhielt man in 67 proz. Ausbeute ein staubfeines, farbloses Pulver mit Schmp. 140-144° (unter Zersetzung) (Lit.[92] 142°)

Tetrachlorphthalsäure-methylester-chlorid

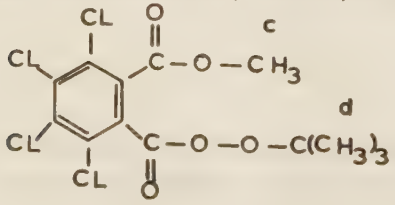
14.0 g (44.1 mMol) Tetrachlorphthalsäure-methylester wurden mit 17.8 g (150 mMol) Thionylchlorid 4 Stdn. bei 45° behandelt und dann von überschüssigem Thionylchlorid bei 40°/11 Torr befreit. Man erhielt dabei 15.1 g (102 %) farblose Kristalle mit Schmp. 45-54° (Zersetzung ab 130°) und 102 % Cl^-. IR: (KBr) C=O-Cl 1802, 1770 cm^{-1}, C=O-O-CH_3 1748 cm^{-1}.

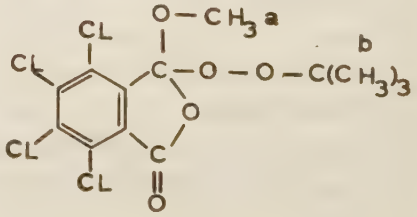
Umsetzung des Säurechlorids mit tert.-Butylhydroperoxyd

a) bei 30-35°

Unter den auf S. 111 (b) angegebenen Bedingungen lieferte Tetrachlorphthalsäure-methylester-chlorid bei der Umsetzung mit tert.-Butylhydroperoxyd in 87 proz. Ausbeute ein farbloses Öl mit $n_D^{20} = 1.5384$, das nach dem Flächenverhältnis der Protonen a:c und b:d zu 36 % aus 3-Methoxy-3-tert.-butylperoxy-tetrachlorphthalid bestand.

NMR: a 6.28 τ, b 8.77 τ, c 6.07 τ, d 8.62 τ.





b) Umsetzung bei 35° unter synchronem Zutropfen von Säurechlorid und Pyridin

Die Lösungen von 19.5 g (57.7 mMol) Säurechlorid in 40 ccm CH_2Cl_2 und 4.58 g (58.0 mMol) Pyridin in 40 ccm CH_2Cl_2 wurden innerhalb 20 Min. über zwei Tropftrichter unter Rühren zu der Lösung von 5.85 g (65.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd in 20 ccm CH_2Cl_2 eingetropft, wobei die Temperatur auf 35° anstieg. Beim Aufarbeiten nach 4 Stdn. Stehen bei 25° isolierte man 17.5 g (78 %) farblose Kristalle mit Schmp. 60-70°. IR: (CCl_4) C=O Lacton 1795 cm^{-1} (100 % D), C=O-O-CH_3 1745 ccm^{-1} (21 % D). NMR: a 6.27 τ, b 8.77 τ, c 6.05 τ, d 8.60 τ. Nach dem Flächenverhältnis der Protonen a:c und b:d lag zu 95 % 3-Methoxy-3-tert.-butylperoxy-tetrachlorphthalid neben offenem Perester vor.

$C_{13}H_{12}Cl_4O_5$ (390.1)	Ber.	40.03 C 3.20 H
(A 48)	Gef.	40.10 C 3.10 H

Durch Umlösen aus CH_2Cl_2 ließ sich der Anteil an offenem, flüssigen Perester entfernen; dabei erhöhte sich der Schmp. auf 68-72°.

c) Umsetzung bei 30° unter nachträglichem Eintropfen von Pyridin

12.0 mMol Säurechlorid und 20.0 mMol tert.-Butylhydroperoxyd wurden innerhalb 15 Min. unter Rühren bei Raumtemperatur in 30 ccm CH_2Cl_2 vermischt. Innerhalb weiterer 15 Min. wurde eine Lösung von 11.0 mMol Pyridin in 10 ccm CH_2Cl_2 eingetropft. Nach dem Aufarbeiten erhielt man in 77 proz. Ausbeute farblose Kristalle mit Schmp. 68-72°, die nach dem Flächenverhältnis der Protonen b:d zu 95 % aus 3-Methoxy-3-tert.-butylperoxy-tetrachlorphthalid bestanden.

Produktanalyse des 3-Methoxy-3-tert.-butylperoxy-tetrachlorphthalid-Zerfalls

1 Bestimmung von Methan

664 mg (1.70 mMol) Peroxyd wurden, ausgehend von 25°, 3.5 Stdn. bei 170° in 5 ccm stickstoffgesättigtem Tetralin zersetzt. In der angeschlossenen Gasbürette nach Hempel wurden nach dem Abkühlen auf 25° 16 ccm eines Gases gefunden (42 %, 0.715 mMol), das nach dem IR-Spektrum mit Methan identisch war: C-H 2800-3140 cm^{-1}, 1257-1350 cm^{-1} [z].

[z] vgl. das Methan-Spektrum S. 75

2 Bestimmung von Tetrachlorphthalsäureanhydrid

365 mg Peroxyd wurden 6 Stdn. bei 160° in 12 ccm stickstoffgesättigtem Dekalin zersetzt. Nach dem Abkühlen kristallisierten aus der Lösung feine, farblose Nadeln aus: Fraktion 1 (135 mg) mit Schmp. 250-253°. Anschließend wurde das Dekalin bis auf einen Rückstand von etwa 1 ccm abgezogen und mit 5 ccm Petroläther (40°) versetzt. Man erhielt so eine weitere Fraktion (39.5 mg) farblose Nadeln mit Schmp. 240-250°. Nach dem IR-Spektrum waren die isolierten Kristalle identisch mit Tetrachlorphthalsäureanhydrid und ergaben keine Schmps.-Depression mit authentischem Material (Lit.[93] 254-255°). IR: (KBr) C=O 1775 cm^{-1}, aufgespalten bei 1905, 1830, 1744 cm^{-1}. Ausbeute: 174.7 mg = 66 %.

Die abfiltrierte Mutterlauge wurde anschließend 30 Min. mit 7 ml 0.1 n NaOH bei 90° gerührt. Nach Rücktitration mit 0.1 n HCl gegen Phenolphthalein fand man 6.30 ml 0.1 n NaOH = 90.0 mg Tetrachlorphthalsäureanhydrid. Die Gesamtausbeute erhöhte sich somit auf 264.5 mg = 99 %.

3 Bestimmung von Aceton und tert.-Butanol

50.6 mg Peroxyd wurden 6 Stdn. bei 160° in einer Ampulle mit 1 ml stickstoffgesättigtem Äthylbenzol zersetzt und mit Toluol als Standard unter den auf S. 106 angegebenen gaschromatographischen Bedingungen untersucht.

	Menge	Fläche	f(../Toluol)	ber. Menge	R_t Min.
Probe:					
Aceton		22	1.14	0.97 mg	2.47
tert.-Butanol		114	1.03	5.5 mg	3.47
Toluol	31.4 mg	628			17.6
Äthylbenzol	1 ml				

Das Peroxyd zersetzte sich somit zu 13 % unter Bildung von Aceton und zu 57 % unter Bildung von tert.-Butanol. Ferner sprach ein kleiner Peak mit der Retentionszeit 1.47 Min. für die Bildung von höchstens 5 % Methanol.

4a Bestimmung von 2.3-Diphenyl-butan

544 mg Peroxyd wurden in einer Ampulle in 1 ml stickstoffgesättigtem Äthylbenzol

findlich auf geringe Mengen Verunreinigungen in Form von offenkettigem und damit bei tieferer Temperatur zerfallendem Perester. So ergaben sich für ein 3-Methoxy-3-tert.-butylperoxy-tetrachlorphthalid, das nach dem NMR-Spektrum mit etwa 8 % offenkettigem Perester verunreinigt war, für 120° folgende, konzentrationsabhängige Halbwertszeiten:

130 Stdn. $P_o = 2.10 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

106 Stdn. $P_o = 4.17 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

Dagegen ergab sich für die reine Verbindung bei 130° eine Halbwertszeit von 145 Stdn.

Zersetzung bei $130^\circ \pm 0.3^\circ$

193 mg Peroxyd/25 ml Toluol $= 1.975 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

4.98 mg Jod/25 ml Toluol $= 7.86 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

Probe	t (Sek 10^2)	E
1	12.0	0.79
2	36.0	0.70
3	76.2	0.59
4	126.0	0.409
5	180.0	0.29
6	234.0	0.15
7	540.0	0.00

$E_o = 0.81$

$$k_1 = \frac{0.8 \quad y}{28\,800 \cdot 1.975 \cdot 10^{-2} \cdot 1055} = 1.333 \cdot 10^{-6} \ (\text{Sek}^{-1})$$ Halbwertszeit: 145 Stdn.

Zersetzung bei $135.7^\circ \pm 0.3^\circ$

186.7 mg Peroxyd/25 ml Toluol $= 1.912 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

4.81 mg Jod/25 ml Toluol $= 7.60 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

Probe	t(Sek·10^2)	E
1	18	0.715
2	36	0.59
3	66	0.41
4	90	0.278
5	114	0.165

$E_o = 0.8$

$$k_1 = \frac{0.8}{14\,400 \cdot 1.912 \cdot 10^{-2} \cdot 1055} = 2.750 \cdot 10^{-6} \ (\text{Sek}^{-1})$$

y Ideale Punkte der Geraden mit $\text{tg}\alpha = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$

Halbwertszeit: 70 Stdn.

Zersetzung bei $140^{o} \pm 0.3^{o}$

416.5 mg Peroxyd/50 ml Toluol $= 2.13 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

9.94 mg Jod/50 ml Toluol $= 7.85 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

Probe	$t(Sek \cdot 10^{2})$	E	
1	4.5	0.81	$E_o = 0.85$
2	12.0	0.715	
3	30.0	0.515	
4	42.0	0.385	
5	57.0	0.205	
6	69.0	0.09	

$$k_1 = \frac{0.85}{7500 \cdot 2.13\ 10^{-2} \cdot 1055} = 5.048 \cdot 10^{-6} \quad (Sek^{-1})$$

Halbwertszeit: 38.2 Stdn.

Zersetzung bei $150^{o} \pm 0.3^{o}$

Konzentrationen wie oben

Probe	$t(Sek \cdot 10^{2})$	E	
1	3.0	0.74	$E_o = 0.85$
2	6.0	0.66	
3	9.0	0.50	
4	13.5	0.37	
5	18.0	0.24	
6	21.0	0.16	
7	27.0	0.002	

$$k_1 = \frac{0.85}{2580 \cdot 2.13 \cdot 10^{-2} \cdot 1055} = 1.465 \cdot 10^{-5} \quad (Sek^{-1})$$

Halbwertszeit: 13.2 Stdn.

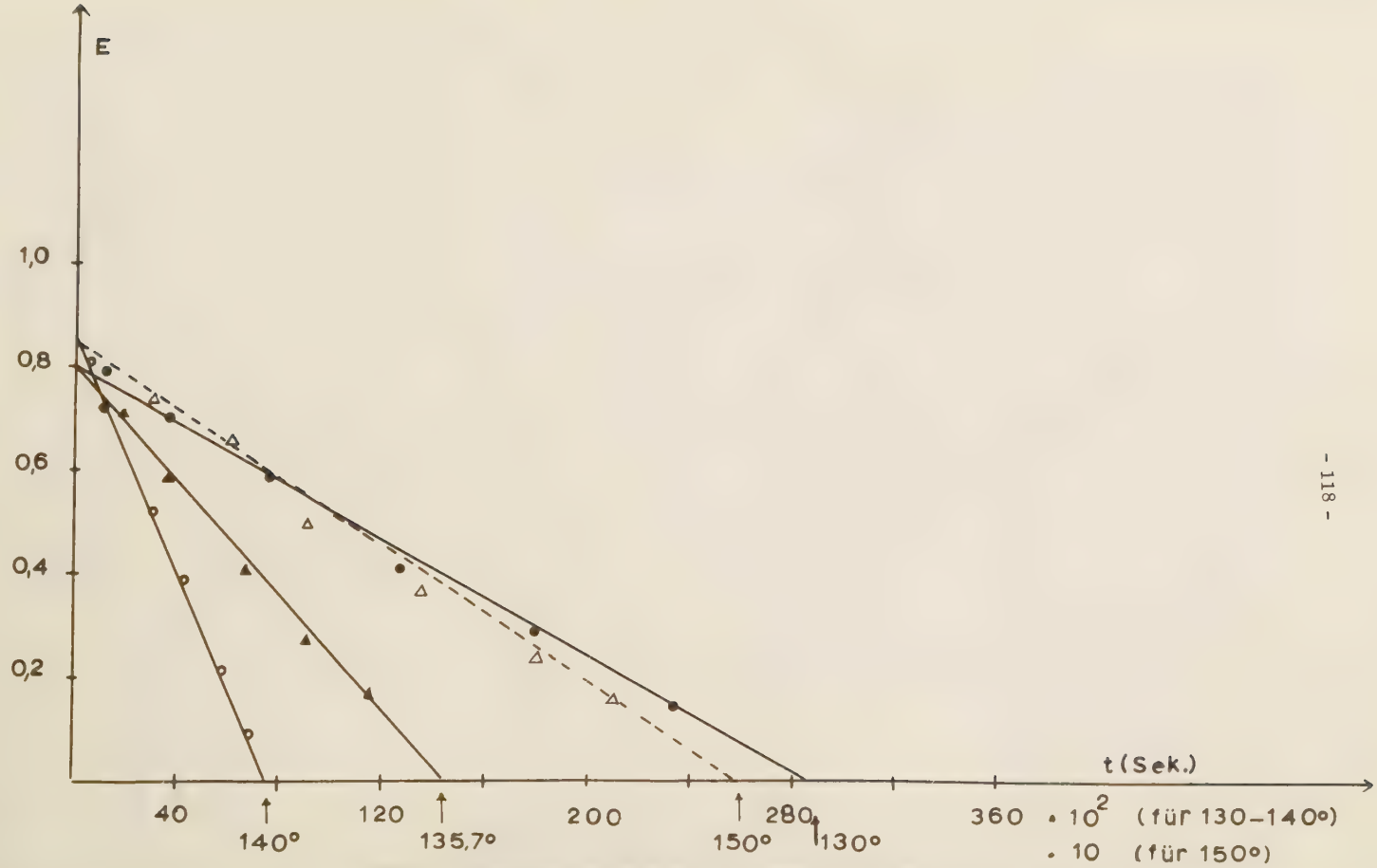
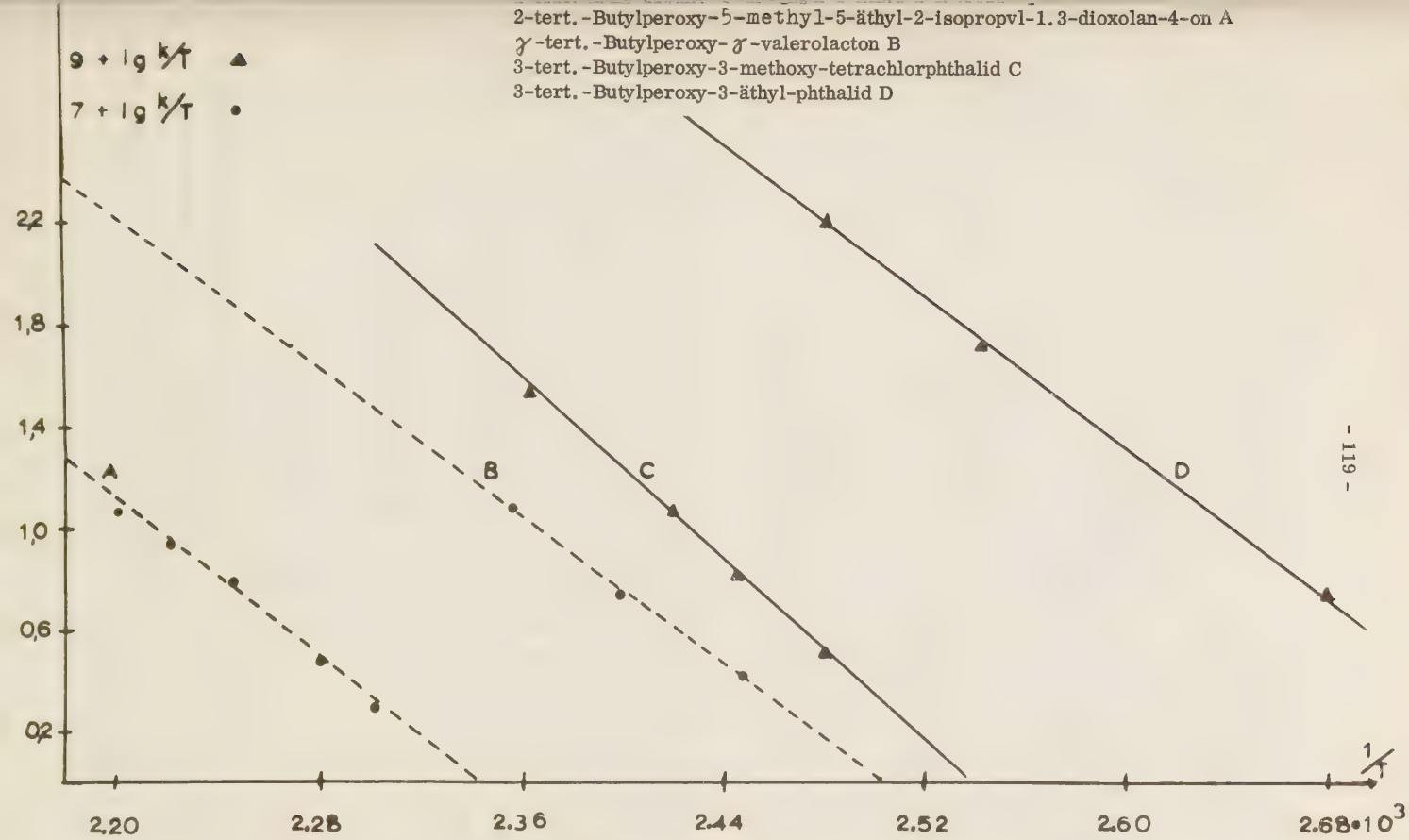


Abb. 6: Bestimmung der Zerfallskonstanten des 3-Methoxy-3-tert.-butylperoxy-tetrachlorphthalids bei verschiedenen Temperaturen (ermittelt durch Extinktionsabnahme zugesetzten Jods)


2-tert.-Butylperoxy-5-methyl-5-äthyl-2-isopropyl-1.3-dioxolan-4-on A
γ-tert.-Butylperoxy-γ-valerolacton B
3-tert.-Butylperoxy-3-methoxy-tetrachlorphthalid C
3-tert.-Butylperoxy-3-äthyl-phthalid D
9 + lg k/T
7 + lg k/T
2,2
1,8
1,4
1,0
0,6
0,2
A
B
C
D
1/T
2.20
2.28
2.36
2.44
2.52
2.60
2.68•10³

E_A = 40.9 kcal/Mol

$\Delta H^{\neq}$ = 40.3 kcal/Mol

$\Delta S^{\neq}$ = 14 Clausius

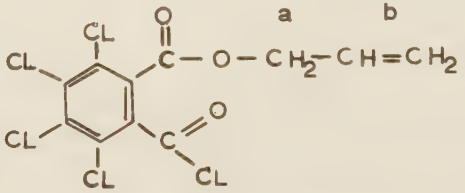
3-Allyloxy-3-tert.-butylperoxy-tetrachlorphthalid

Tetrachlorphthalsäure-allylester

100 g (350 mMol) Tetrachlorphthalsäureanhydrid wurden mit 174 g (3.00 Mol) Allylalkohol 4 Stdn. unter Rühren und Rückfluß gekocht. Überschüssiger Allylalkohol wurde bei 41°/11 Torr abgezogen und die Substanz dann unter Rühren in 100 ccm heißem Benzol gelöst[z]. Nach dem Abkühlen erhielt man 29.1 g farblose Kristalle mit Schmp. 99-103°. Die Mutterlauge wurde eingeengt und mit 30 ccm Petroläther (40°) versetzt, wobei man noch einmal 43.2 g farblose Kristalle mit Schmp. 97-103° erhielt. Gesamtausbeute: 72.3 g = 60 %. 203.5 mg Substanz verbrauchten bei der Titration in 20 ccm Äthanol 5.95 ml 0.1 n NaOH: MG 342 (ber. 344).

Tetrachlorphthalsäure-allylester-chlorid

5.15 g (15.0 mMol) Tetrachlorphthalsäure-allylester wurden unter Zugabe zweier Tropfen Dimethylformamid mit 7.13 g (60.0 mMol) Thionylchlorid und 5.72 (45.2 mMol) Oxalylchlorid 3 Stdn. bei Raumtemperatur behandelt. Nach dem Abziehen überschüssiger Säurechloride bei 24°/11 Torr erhielt man 5.63 g (104 %) farbloses, klebriges Produkt mit Schmp. 25-30° und 102 % Cl^-. IR: (CH_2Cl_2) C=O-Cl 1775 cm^{-1}, aufgespalten bei 1845 cm^{-1}, C=O-O-allyl 1735 cm^{-1}. NMR: a 5.08-5.18τ, b 4.15-4.76τ.



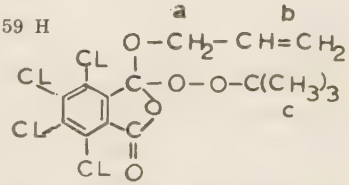
Die Reaktion gelang nur bei Verwendung eines Säurechloridgemisches; bei höheren Darstellungstemperaturen zersetzte sich das Produkt wieder in das Anhydrid.

[z] Bei längerem Umlösen in siedendem Benzol zersetzte sich der Ester wieder in die Ausgangskomponenten.

3-Allyloxy-3-tert.-butylperoxy-tetrachlorphthalid

Die Lösungen von 12.7 g (35.0 mMol) Säurechlorid in 35 ccm CH_2Cl_2 wurden über zwei Tropftrichter gleichzeitig zu der Lösung von 4.50 g (50.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd in 15 ccm CH_2Cl_2 unter Rühren innerhalb 20 Min. eingetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch auf 40° erwärmte. Beim Aufarbeiten nach 2 Stdn. Rühren bei Raumtemperatur erhielt man 9.11 g (63 %) farblose Kristalle mit Schmp. 57-60°, Zersetzung ab 139°. IR: (CCl_4) C=O 1795 cm^{-1}. NMR: a 5.45-5.53 τ, b 4.55-4.88τ, c 8.72τ.

$C_{15}H_{14}Cl_4O_5$ (416.1) Ber. 43.30 C 3.39 H
(A 51) Gef. 43.04 C 3.59 H



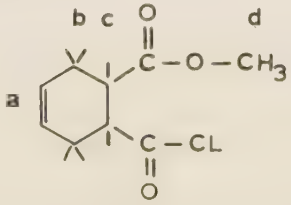
Reaktion von Tetrahydrophthalsäure-methylester-chlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd

Tetrahydrophthalsäure-methylester

wurde aus Tetrahydrophthalsäureanhydrid und überschüssigem Methanol nach S. 110 hergestellt. In 99 proz. Ausbeute erhielt man farblose Kristalle mit Schmp. 79-86° (Lit.[94] cis-Ester 84-85°). Durch Titration mit 0.1 n NaOH ermittelte sich das Neutralisationsäquivalent zu 180.0 (ber. 184.2).

Tetrahydrophthalsäure-methylester-chlorid

Die Umsetzung des Monoesters mit einem Säurechloridgemisch nach S. 120 ergab in 105 proz. Ausbeute ein viskoses Öl mit n_D^{20} = 1.4918 und 105 % Cl^-. IR: (CCl_4) C=O-Cl 1795 cm^{-1}, C=O-OCH_3 1730 cm^{-1}. NMR: a 4.31τ, b 7.34-7.60τ, c 6.65-6.92τ, d 6.30τ.

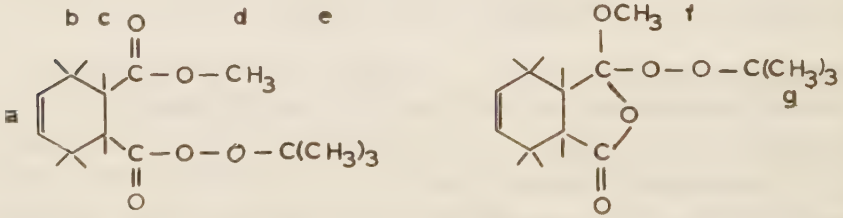


Umsetzung des Säurechlorids mit tert.-Butylhydroperoxyd

2.25 g (25.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd wurden bei 70° in 10 ccm $CHCl_3$ unter Rühren vorgelegt und dann innerhalb 20 Min. die Lösungen von 1.66 g (21.0 mMol) Pyridin in 10 ccm $CHCl_3$ und 4.04 g (20.0 mMol) Säurechlorid in 10 ccm $CHCl_3$ gleichzeitig zugetropft. Beim Aufarbeiten nach weiteren 20 Min. Rühren isolierte man 4.45 g (87 %) farbloses Öl mit $n_D^{20} = 1.4680$. IR: (CCl_4) C=O-OO 1769 cm^{-1} (95 % D), C=O-O-CH_3 1730 cm^{-1} (100 % D). NMR: a 4.33 τ , b 7.40-7.70 τ , c 6.90-7.25 τ , d 6.32 τ , e 8.73 τ .

$C_{13}H_{20}O_5$ (256.3)	Ber.	60.92 C 7.87 H
(A 55)	Gef.	60.75 C 7.77 H

Nach den Spektren entstand nur offener Tetrahydrophthalsäuremethyl-tert.-butylperoxyester. Bei Verwendung von 2.6-Lutidin als Base erhielt man nach dem Flächenverhältnis der Protonen g:e etwa 22 % 3-Methoxy-3-tert.-butylperoxy-tetrahydrophthalid neben offenem Perester (f 6.46 τ, g 8.59 τ).



Reaktion von Hexachlor-endo-methylen-tetrahydrophthalsäure-methylester-chlorid[z] mit tert.-Butylhydroperoxyd

HET-säuremethylester

wurde aus HET-säureanhydrid und Methanol nach S.110 hergestellt. Nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan erhielt man in 74 proz. Ausbeute farblose Kristalle mit Schmp. 105-115°. 57 g des Produktes wurden in 200 ccm heißem Cyclohexan digeriert, vom Unlöslichen abfiltriert und lieferten nach dem Erkalten 14 g farblose Nadeln mit Schmp. 128-132° (Fraktion 1). Der unlösliche Rückstand dagegen lieferte nach dem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther 28.7 g farblose Nadeln mit Schmp. 66-72°. (Fraktion 2)[a]. Beide Fraktionen ergaben identische IR-Spektren:

---

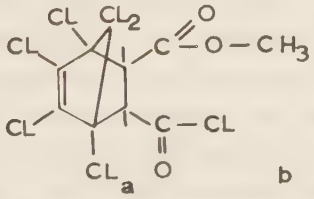
[z] wird im folgenden mit HET-säure.. abgekürzt

[a] In der Literatur[95] wird nur ein Schmp. angegeben: 120-122°

(KBr) C=O-O-CH_3 1740 cm^{-1}, COOH 1715 cm^{-1}, OH 2300-3600 cm^{-1}. Bei der Titration in alkoholischer Lösung verbrauchten beide Fraktionen 102 % der ber. Menge 0.1 n NaOH.

HET-säure-methylester-chlorid

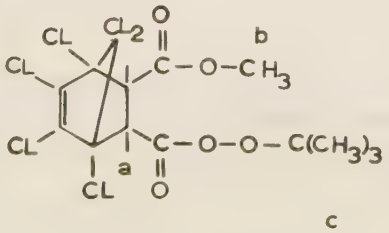
Die Umsetzung beider Ester-Fraktionen mit Oxalchlorid führte in 101 proz. Ausbeute zu ein und demselben Säurechlorid, mit Schmp. 82-85°. IR: (CCl_4) C=O-Cl 1805 cm^{-1}, C=O-O-CH_3 1744 cm^{-1}. NMR: a 5.48-5.98τ (4), b 6.22τ . 102 % Cl^-.



Umsetzung des Säurechlorids mit tert.-Butylhydroperoxyd

Innerhalb 5 Min. ließ man unter Rühren bei 28° die Lösungen von 1.58 g (20.0 mMol) Pyridin in 20 ccm CH_2Cl_2 und 7.30 g (17.4 mMol) HET-säure-methylester-chlorid in 30 ccm CH_2Cl_2 gleichzeitig zu der Lösung von 1.80 g (20.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd in 15 ccm CH_2Cl_2 eintropfen. Beim Aufarbeiten nach 3 Stdn. Rühren bei Raumtemperatur erhielt man 3.11 g (38 %) farblose Kristalle mit Schmp. 109-113° (Zersetzung ab 132°). IR (KBr) C=O-OO 1771 cm^{-1} (100 % D), C=O-O-CH_3 1755 cm^{-1} (92 % D). NMR: a 6.00τ , b 6.28τ , c 8.67τ .

$C_{14}H_{14}Cl_6O_5$ (475.0) Ber. 35.40 C 2.97 H
(A 58) Gef. 35.21 C 2.97 H



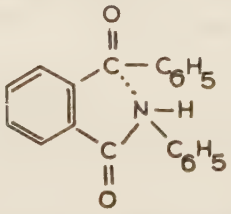
Nach den Spektren entstand nur offener HET-säure-methyl-tert.-butylperoxyester.

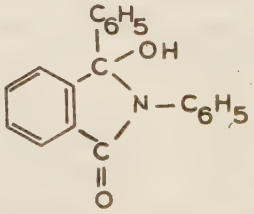
F. Darstellung von Peroxyden unter Nachbargruppenbeteiligung von Säureamid-Funktionen und deren Thermolyse

a Darstellung

Reaktion von 3-Chlor-3-phenyl-phthalid mit Anilin

Zu einer Mischung von 1.60 g (40.0 mMol) Natriumhydroxyd und 3.72 g (40.0 mMol) Anilin in 7 ccm Wasser und 10 ccm CH_2Cl_2 ließ man innerhalb 10 Min. unter Rühren bei 25° eine Lösung von 9.80 g (40.0 mMol) 3-Chlor-3-phenyl-phthalid in 45 ccm CH_2Cl_2 eintropfen. Nach einer Stde. Rühren wurde der gebildete farblose Niederschlag in verd. heißer Natronlauge digeriert und durch ein Faltenfilter filtriert. Anschließend wurde die Lösung mit verd. Salzsäure neutralisiert (p_H 8), wobei sich ein farbloses Pulver abschied, das 12 Stdn. im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet wurde. Ausbeute:[z] 13.0 g (108 %); Schmp. 197-198° (Lit.[42] 195°). Nach erneutem Trocknen bei 100° stieg der Schmp. auf 198-204° an. IR: (KBr) C=O-N 1730 cm^{-1}, C=O-Keton-Chelat 1600 cm^{-1}, NH bzw. OH 3340 cm^{-1}. Das Vorliegen einer Anilstruktur mit freier Carbonsäure-Funktion ließ sich durch die scharfe OH- bzw. NH-Bande ausschließen. Durch die Chelatbildung mit der benachbarten Keto-Funktion wurde die C=O-N-Amidbande etwas nach höheren Wellenlängen verschoben. Nach dem IR-Spektrum entstand ein Gemisch von offenkettigem und cyclischem o-Benzoyl-benzoesäure-anilid.





Kondensation von o-Benzoyl-benzoesäure mit Anilin

o-Benzoylbenzoesäure und Anilin wurden im Verhältnis 1:3 unter folgenden Bedingungen kondensiert:

---

[z] Nach der hohen Ausbeute war das Produkt mit Wasser verunreinigt; vgl. Lit.[42] (Hydratbildung)

a) 30 Min. Erhitzen bei 168° im Ölbad

b) 10 Min. Erhitzen über einem glühenden Asbestdrahtnetz

Anschließend wurden beide Produkte jeweils 30 Min. in siedendem Äthanol erhitzt, in verd. Kalilauge gelöst und mit Eisessig wieder angesäuert. Nach 12 Stdn. Trocknen über P_2O_5 betrug der Schmp. in beiden Fällen 218-221°. Die IR-Spektren waren mit dem des oben dargestellten Amidgemisches identisch. Lit.[42] Schmp. 221°.

1-Keto-3-chlor-2.3-diphenyl-isoindol[43]

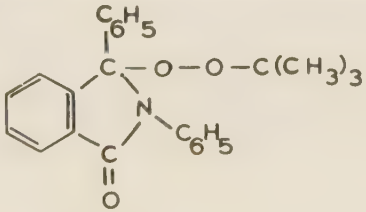
25 ccm Thionylchlorid ließ man innerhalb 10 Min. zu 5.50 g (18.3 mMol) o-Benzoylbenzoesäure-anilid (Gemisch) tropfen. Nach 1.5 Stdn. Erwärmen auf 30° hatte sich das Amid unter Gasentwicklung gelöst. Überschüssiges Thionylchlorid wurde bis 30°/11 Torr abgezogen, wobei man 4.41 g (76 %) farblose Kristalle mit Schmp. 148-152° erhielt. IR: (KBr) C=O-N 1715 cm^{-1} (100 % D), C_6H_5 1600 cm^{-1} (40 % D). Aus dem Vorliegen einer einzigen scharfen C=O-Bande in dem für Amide charakteristischen Bereich folgte für das Säurechlorid die cyclische Struktur.

1-Keto-3-tert.-butylperoxy-2.3-diphenyl-isoindol

Die Lösung von 4.41 g (13.8 mMol) 1-Keto-3-chlor-2.3-diphenyl-isoindol in 20 ccm CH_2Cl_2 wurde innerhalb 15 Min. unter Rühren zu der Lösung von 1.62 g (18.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd und 1.42 g (18.0 mMol) Pyridin in 15 ccm CH_2Cl_2 eingetropft. Beim Aufarbeiten nach 30 Min. Rühren bei 45° und 12 Stdn. Stehen bei Raumtemperatur isolierte man 4.15 g (81 %) farblose Kristalle mit Schmp. 96-97°, Zersetzung ab 170°. IR: (KBr) C=O 1710 cm^{-1} (100 % D), C_6H_5 1590 cm^{-1} (32 % D). NMR: C_6H_5 2.10-3.10 τ, tert.-Butyl 8.87 τ.

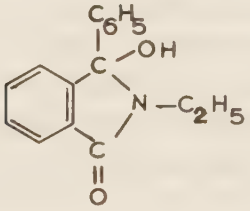
$C_{24}H_{23}O_3N$ (373.4)	Ber.	77.19 C	6.21 H
(A 72 b)	Gef.	77.16 C	6.32 H

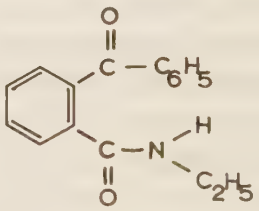
Nach dem Vorliegen einer einzigen C=O-Bande sowie dem Fehlen einer C=N-Bande folgte die cyclische Struktur.



Reaktion von 3-Chlor-3-phenyl-phthalid mit N-Äthylamin

Zu der Mischung von 2.00 g (50.0 mMol) Natriumhydroxyd in 30 ccm CH_2Cl_2 und 2.35 g (52.2 mMol) N-Äthylamin (44 proz. Lösung in Wasser) ließ man bei 0° unter Rühren innerhalb 15 Min. die Lösung von 12.25 g (50.0 mMol) 3-Chlor-3-phenyl-phthalid in 40 ccm CH_2Cl_2 eintropfen. Nach einer Stde. Rühren hatte sich ein farbloser Niederschlag gebildet. Beim Aufarbeiten[z] erhielt man 12.5 g (99 %) farbloses Pulver mit Schmp. 160-165° (Lit.[44] 166-167°). IR: (KBr) C=O-N 1700 cm^{-1}, (100 % D), C=O-Keton-Chelat 1615 cm^{-1} (44 % D), OH 3300 cm^{-1}. Nach dem Verhältnis der C=O-Banden entstand zu etwa 70 % Pseudo-N-äthylamid der o-Benzoyl-benzoesäure neben normalem Amid.





1-Keto-2-äthyl-3-chlor-3-phenyl-isoindol

Zu 5.96 g (23.6 mMol) des oben dargestellten Amids wurden innerhalb 10 Min. bei Raumtemperatur 15 ccm Thionylchlorid eingetropft. Nach 14 Stdn. Stehen bei 20° sowie 30 Min. Erwärmen auf 35° wurde überschüssiges Thionylchlorid bis 30°/ 11 Torr abgezogen. Man erhielt dabei 5.01 g (78 %) viskoses Öl mit 98 % Cl^-. IR: (CH_2Cl_2) C=O-N 1700 cm^{-1}. Aus dem Vorliegen einer einzigen C=O-Bande folgte die cyclische Struktur.

1-Keto-3-tert.-butylperoxy-2-äthyl-3-phenyl-isoindol

a) Herstellung

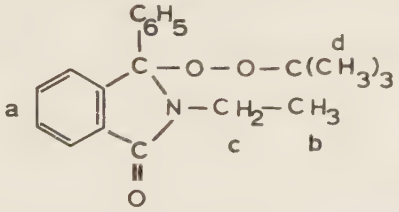
Innerhalb 15 Min. tropfte man unter Rühren bei 10° die Lösung von 4.91 g (18.1 mMol) Pseudoamidchlorid in 20 ccm CH_2Cl_2 zu der Lösung von 1.97 g (25.0 mMol) Pyridin und 2.25 g (25.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd in 15 ccm CH_2Cl_2. Beim Aufarbeiten nach 2 Stdn. Rühren bei Raumtemperatur isolierte man 5.20 g (88 %) farbloses

---

[z] s. S. 124

Öl mit $n_D^{20} = 1.5436$. IR: (CCl_4) C=O-N 1700 cm^{-1}. NMR: a 2.00-3.00 τ , b, d 8.86 τ , c 6.00-7.10 τ . Aus dem Vorliegen einer einzigen C=O-Bande folgte die cyclische Struktur.

$C_{20}H_{23}O_3N$ (325.4) Ber. 73.82 C 7.12 H
(A 76b) Gef. 73.83 C 7.46 H



b) Thermolyse

Bestimmung der Halbwertszeit bei 132.7° + 0.7° in Toluol

189 mg Peroxyd ($2.32 \cdot 10^{-2}$ Mol/l) und 4.79 mg Jod ($7.55 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) wurden in einem 25 ml-Meßkolben in Toluol gelöst. Die Lösung wurde in stickstoffgespülten Ampullen, die zu definierten Zeiten aus dem Heizbad herausgenommen und in einem Kältebad (etwa -60°) abgeschreckt wurden, zersetzt. Dabei wurden folgende Extinktionen ermittelt: ($\varepsilon_o = 1055$; 498 mμ).

Zeit t (Sek.)	0	360	540	720	900
Extinktion E	0.80	0.492	0.343	0.193	0.01

Aus der Steigung der gegen die Zeit t aufgetragenen Extinktion E wurde die Zerfallskonstante $k_1 = 3.428 \cdot 10^{-5}$ (Sek^{-1}) und die Halbwertszeit t/2 = 337 Min. bestimmt.

c) Bestimmung des Jodverbrauchs

1.43 mg Peroxyd ($4.40 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) und 1.92 mg Jod ($7.56 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) wurden eine Stde. bei 160° in einer Ampulle mit 10 ml stickstoffgesättigtem Toluol zersetzt. Der Verbrauch an Jod wurde durch Messung der Extinktionsdifferenz bei 498 mμ bestimmt ($E_o = 0.82$, $E_{1Stde.} = 0,43$, Blindwert ohne Peroxydzusatz = 0.13, $\varepsilon_o = 1055$). Es wurden 51 % der bei der Zersetzung des Peroxyds erwarteten Radikale durch Jod abgefangen.

Produktanalyse der Thermolyse des 1-Keto-3-tert.-butylperoxy-2.3-diphenyl-isoindols

1 Bestimmung der Halbwertszeit bei $130^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$ in Toluol

292.4 mg Peroxyd ($3.14 \cdot 10^{-2}$ Mol/l) und 6.35 mg Jod ($1.00 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) wurden in einem Meßkolben mit 25 ml stickstoffgesättigtem Toluol eingewogen. Zu definierten Zeiten wurden dann in den einzelnen Ampullen (wie oben) folgende Extinktionen ermittelt:

Zeit t (Sek.)	0	120	240	360	480	600	750
Extinktion E	1.12	0.94	0.76	0.55	0.39	0.188	0.036

Aus der Steigung der gegen die Zeit t aufgetragenen Extinktion E errechnete sich die Zerfallskonstante zu $k_1 = 4.719 \cdot 10^{-5}$ (Sek.$^{-1}$) und die Halbwertszeit zu t/2 = 245 Min.

2 Gas-Bestimmung

589 mg (1.58 mMol) Peroxyd wurden, ausgehend von 25°, 4 Stdn. bei 178° in 15 ccm mit Stickstoff gespültem Dekalin zersetzt. Das dabei entstehende Gas wurde in eine thermostatisierte Bürette geleitet und anschließend der Zersetzungskolben wieder auf 25° abgekühlt. Es wurden so 15.5 ccm Gas (0.69 mMol, 44 %) gefunden, das nach dem IR-Spektrum mit Methan identisch war. C-H 2800-3100 cm^{-1}, 1200-1300 cm^{-1}. Dagegen entstand kein CO_2.

3 Bestimmung einer Anilcarbonsäure

2.12 g (5.68 mMol) Peroxyd wurden 3 Stdn. bei 185° in 35 ccm stickstoffgesättigtem Dekalin zersetzt. Dann zog man das Dekalin bis auf etwa 5 ccm ab und versetzte mit 15 ccm Petroläther (70°). Der dabei gebildete farblose Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet; Ausbeute: 1.80 g. Davon wurden nun 1.00 g mit heißer 0.5 n NaOH digeriert, vom Unlöslichen abfiltriert und mit 2 n HCl wieder ausgefällt. Nach viermaligem alkalischen Extrahieren blieben 0.12 g eines gelblichen, krümeligen Produktes mit Schmp. 144-150° (sintert bei 132°) ungelöst zurück. IR: (KBr) C=O 1670 cm^{-1}, C-H 3060, 2910 cm^{-1}. Das Spektrum war fast identisch mit dem des alkalisch extrahierten Produktes (s. unten) und unterschied sich nur durch das Fehlen der OH-Bande bzw. die zusätzliche Absorption aliphatischer Protonen. Demnach reagierte

das bei der Zersetzung des Peroxyds entstehende Radikal zu einem geringen Teil unter Aufnahme von Lösungsmittelmolekülen.

Der Hauptweg der Zersetzung führte jedoch zu der im folgenden näher charakterisierten Carbonsäure. Das alkalisch extrahierte und sauer wieder ausgefällte Produkt schmolz bei 190-197°; nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Petroläther (70°): 196-197°. IR: (KBr) C=O 1674 cm^{-1} (100 % D), 2 Banden bei 1610, 1590 cm^{-1} (56 % D), OH 3500-2600 cm^{-1}, kein NH. MG 326 (ber. 301.3)

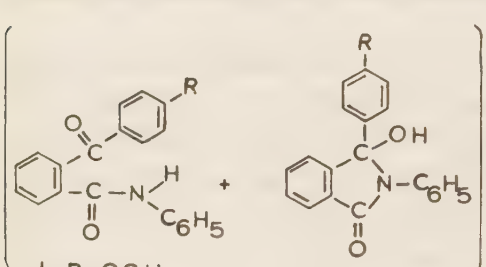
$C_{20}H_{15}O_2N$	Ber.	79.71 C	5.02 H	4.65 N	
$C_{20}H_{15.4}O_2N_{0.91}$	Gef.	80.08 C	5.19 H	4.25 N	(A 77b, c)

Kochte man die isolierte Carbonsäure 5 Stdn. mit 10 proz. HCl unter Rückfluß, so schieden sich beim Abkühlen farblose rechteckige Kristalle mit Schmp. 126-127°ab. Es handelte sich dabei um o-Benzoyl-benzoesäure, die mit authentischem Material keine Schmp.-Depression ergab (Lit.[80] 127°). Die IR-Spektren waren ebenfalls identisch.

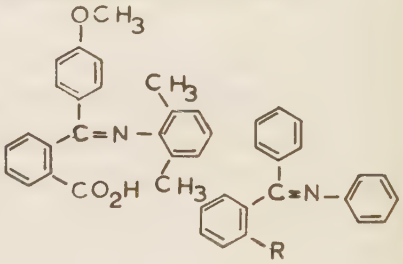
Nach dem Abtrennen der o-Benzoyl-benzoesäure wurde das Filtrat auf etwa p_H10 gebracht und fünfmal mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde 12 Stdn. über Magnesiumsulfat getrocknet und dann eingeengt. In dieser Lösung ließ sich gaschromatographisch an Hand der Retentionszeit Anilin nachweisen.
Somit handelte es sich bei der durch Zersetzung entstandenen Carbonsäure nach der C.H.N.-Analyse sowie den Verseifungsreaktionen um ein Kondensationsprodukt aus o-Benzoyl-benzoesäure und Anilin. Die Konstitution mußte durch vergleichende Diskussion analoger Substanzen an Hand von Preßlings-IR-Spektren aufgeklärt werden.

Das isolierte Produkt ergab mit dem gemischten Ausgangsamid II (Umsetzung von 3-Chlor-3-phenyl-phthalid mit Anilin S. 124) eine leichte Schmp.-Depression von 192-197° (S.124 Schmp. 198-204°). Die IR-Spektren waren nicht identisch. - H. LUND[96] gab für das o-(p-Anisoyl)-benzpseudoanilid I und das o-Benzoyl-benzpseudoanilid II NH-Banden bei 3350 cm^{-1} sowie eine C=O-Bande bei 1750 cm^{-1} an. Eine derartige C=O-Bande findet man in Phthaliden und subst. Derivaten wie z. B. Phenolphthalein. Wegen der Diarylketon-Bande bei 1660 cm^{-1} schrieb LUND jedoch seinen Pseudoaniliden I und II z. T. auch die offene Amid-Struktur zu, wie das auch an dem hier dargestellten Amid II bestätigt werden konnte. Dagegen gab die von LUND aus 2.6-Xylidin und o-(p-Anisoyl)-benzoesäure dargestellte Anilcarbonsäure III

keine NH-Absorption bei 3400 cm^{-1}, da durch die beiden Methyl-Gruppen des 2.6-Xylidins die Ausbildung einer Phthalid-Struktur blockiert ist; C=O 1711 cm^{-1}.



I R=OCH_3
II R=H



III

IV R=H
V R=CO_2H

Ferner hat das analoge Benzophenon-anil IV nach LUND zwei Banden bei 1610 und 1590 cm^{-1}, die in dem hier durch Zersetzung isolierten Produkt ebenfalls vorliegen. Außerdem stimmte die C=O-OH-Bande des Zersetzungsprodukts mit der der o-Benzoylbenzoesäure überein (1674 cm^{-1}).

Nach dem IR-Spektrum bot sich für das alkalisch extrahierte Produkt die Struktur einer Anilcarbonsäure V an, die bei der Zersetzung des Peroxyds in einer Ausbeute von 93 % anfiel.

4 Bestimmung von Aceton und tert.-Butanol

78.7 mg Peroxyd wurden in einer Ampulle mit 1 ml stickstoffgesättigtem Äthylbenzol 4 Stdn. bei 180° zersetzt. Mit n-Heptan als Standard wurde die Probe an einer 3 m langen Säule unter folgenden gaschromatographischen Bedingungen untersucht: 15 % Dinonylphthalat auf Kieselgur, Detektorstromstärke 195 mA, 2.4 atü H_2, 40 Rot.-Einheiten, Temperaturen: Säule 90°, Injektor 200°, Detektor 180°.

Bei der Zersetzung des Peroxyds entstanden 29 % Aceton und 57 % tert.-Butanol. Ferner erkannte man in dem Gaschromatogramm noch einen kleinen Peak, der nach der Retentionszeit (5.18 Min.) mit Benzol identisch war. Bezogen auf die Fläche des tert.-Butanols entstand etwa 5 % Benzol.

	Menge	Fläche	f (../n-Hept.)	ber. Menge	R_t Min
Eichgemisch:					
Aceton	12.8 mg	41	1.28		1.7
tert.-Butanol	13.3 mg	37.4	1.12		2.24
n-Heptan	20.6 mg	51.6			3.65
Äthylbenzol	1.172 g				
Probe:					
Aceton		16.7		3.54 mg	1.7
tert.-Butanol		36.6		8.91 mg	2.29
n-Heptan	23.5 mg	86.3			3.65
Äthylbenzol	1 ml				

G. Darstellung und Reaktionen von N-acylierten α-Aminocarbonsäure-tert.-butylperoxyestern

N-Phthalyl-α-aminocarbonsäuren

Durch Kondensation von α-Aminocarbonsäuren mit Phthalsäureanhydrid (Lit.[97]) bei 175-180° in einem Ölbad wurden folgende N-Phthalyl-α-aminocarbonsäuren hergestellt:

	Schmp.	Lit.	Ausbeute	Lit.[97]
Phthalylglycin[98]	176°	192°	89 %	90 %
Phthalylalanin[a 99]	161°	160-162°	48 %	92 %
Phthalyl-ß-phenylalanin[97]	171-173°	174-175°	70 %	79 %
Phthalylaminoisobuttersäure[97]	152-153°	152-153°	77 %	79 %

Succinimidoessigsäure

wurde durch Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid und Glykokol im Wasserstrahlvakuum bei 170-180° erhalten. Ausbeute: 70 % (Lit.[100] 70 %); Schmp. 109-111° (Lit.[100] 113°).

[a] Hergestellt durch azeotrope Entwässerung in Xylol

N-Phthalylaminocarbonsäurechloride

Phthalylglycylchlorid

Äquimolare Mengen Phthalylglycin und Phosphorpentachlorid wurden unter Rühren bis zur Beendung der HCl-Entwicklung bei 100° in einem Ölbad gehalten. Nach dem Abziehen des Phosphoroxychlorids und Sublimieren bei 150°/0.5 Torr erhielt man in 71 proz. Ausbeute farblose, feine Kristalle mit Schmp. 82-83° (Lit.[101] 84-85°) und 99 % Cl^-. IR: (CCl_4) C=O-Cl 1796 cm^{-1} (aufgespalten bei 1779 und 1769 cm^{-1}) C=O-N 1720 cm^{-1}.

Phthalylalanylchlorid

Phthalylalanin wurde mit einem zweifachen Überschuß Thionylchlorid 3 Stdn. bei 55° gehalten. Nach dem Abziehen überschüss. Thionylchlorids bis 40°/11 Torr erhielt man in 100 proz. Ausbeute schwach gelbliche Kristalle mit Schmp. 63-66° und 101 % Cl^-. IR: (KBr) C=O-Cl 1818, 1792, 1770 cm^{-1}, C=O-N 1708 cm^{-1}. Lit.[102] Schmp. 73°.

Phthalyl-ß-phenylalanylchlorid

wurde durch Behandlung von Phthalyl-ß-phenylalanin mit der doppelten Molmenge Thionylchlorid während 6 Stdn. bei 60° erhalten. Bei dem Abziehen überschüss. Thionylchlorids bis 40°/11 Torr erhielt man ein gelbliches Produkt in einer Ausbeute von 102 %. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol betrug der Schmp. 130-133° (Lit.[103] 124-126°); 98 % Cl^-. IR: (KBr) C=O-Cl 1790, 1772 cm^{-1}, C=O-N 1715 cm^{-1}.

Phthalylaminoisobuttersäurechlorid

Phthalylaminoisobuttersäure wurde wie oben mit Thionylchlorid behandelt. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol erhielt man in 64 proz. Ausbeute farblose Nadeln mit Schmp. 82-84° (Lit.[104] 82-84°) und 99 % Cl^-. IR: (KBr) C=O-Cl 1780 cm^{-1}, C=O-N 1700 cm^{-1}.

Succinylglycylchlorid

Succinylglycin wurde mit der zweifachen Molmenge Thionylchlorid 14 Stdn. bei Raumtemperatur und 2 Stdn. bei 65° gehalten. Nach dem Abziehen überschüss. Thionylchlorids bis 40°/11 Torr erhielt man in 102 proz. Ausbeute ein viskoses, grünliches Öl, das sich nicht kristallisieren ließ (Lit.[100] Schmp. 76°); 94 % Cl^-. IR: (CCl_4) C=O-Cl 1790 cm^{-1}, C=O-N 1700 cm^{-1}.

N-Phthalyl- α-aminocarbonsäure-tert.-butylperoxyester

Phthalylglycyl-tert.-butylperoxyester

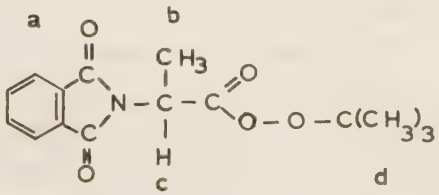
Innerhalb 40 Min. wurde bei -10° die Lösung von 5.58 g (25.0 mMol) Phthalylglycylchlorid in 15 ccm CH_2Cl_2 zu der Lösung von 3.60 g (40.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd und 3.22 g (30.0 mMol) 2.6-Lutidin in 40 ccm CH_2Cl_2 unter Rühren eingetropft. Nach dem Aufarbeiten erhielt man 5.95 g (86 %) farblose Kristalle mit Schmp. 72-78°; nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2/Petroläther: 95-97°, Zersetzung ab 110°. IR: (KBr) C=O-OO 1775 cm^{-1}, C=O-N 1725 cm^{-1}.

$C_{14}H_{15}O_5N$ (277.3) Ber. 60.64 C 5.45 H
(A 81) Gef. 60.21 C 5.33 H

Phthalylalanyl-tert.-butylperoxyester

Eine Lösung von 3.56 g (15.0 mMol) Phthalylalanylchlorid in 15 ccm CH_2Cl_2 wurde innerhalb 10 Min. unter Rühren bei 0° zu der Lösung von 1.35 g (17.0 mMol) Pyridin und 1.53 g (17.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd in 15 ccm CH_2Cl_2 eingetropft. Beim Aufarbeiten nach 14 Stdn. Stehen bei 0° isolierte man 2.85 g (65 %) farblose Kristalle mit Schmp. 110-112° unter Zersetzung. IR: (KBr) C=O-OO 1762 cm^{-1}, C=O-N 1708 cm^{-1}. NMR: a 2.10τ , b 8.10-8.37τ (2), c 4.62-5.03τ (4), d 8.67τ .

$C_{15}H_{17}O_5N$ (291.3) Ber. 61.85 C 5.88 H
(A 74) Gef. 61.62 C 5.91 H

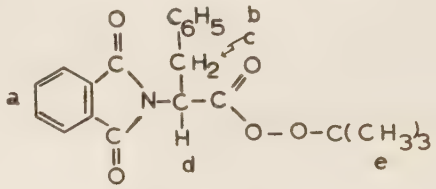


Phthalyl-ß-phenylalanyl-tert.-butylperoxyester

Eine Lösung von 3.00 g (9,57 mMol) Phthalyl-ß-phenylalanylchlorid in 15 ccm CH_2Cl_2 wurde innerhalb 10 Min. unter Rühren bei 0° zu der Lösung von 0.79 g (10.0 mMol) Pyridin und 0.99 g (11.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd in 15 ccm CH_2Cl_2 eingetropft. Beim Aufarbeiten nach 4 Stdn. Rühren sowie 12 Stdn. Stehen bei 0° isolierte man 2.30 g (66 %) farblose Kristalle mit Schmp. 112-114° unter heftiger Zersetzung.

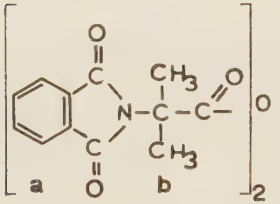
IR: (KBr) C=O-OO 1780 cm^{-1}, C=O-N 1709 cm^{-1}. NMR: a 2.28 τ, b 2.83 τ, c 6.32-6.48 τ (2), d 4.58-4.88 τ (3), e 8.68 τ.

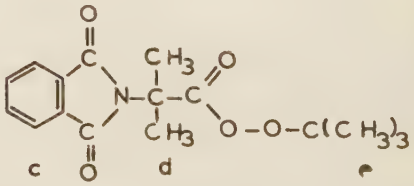
$C_{21}H_{21}O_5N$ (367.4) Ber. 68.65 C 5.76 H
(A 73 b) Gef. 68.77 C 5.72 H



Phthalylaminoisobuttersäure-tert.-butylperoxyester

Eine Lösung von 5.00 g (19.9 mMol) Phthalylaminoisobuttersäurechlorid in 15 ccm CH_2Cl_2 wurde innerhalb 10 Min. unter Rühren bei 0° zu der Lösung von 2.30 g (25.5 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd und 2.10 g (26.6 mMol) Pyridin in 20 ccm CH_2Cl_2 eingetropft. Nach 4 Stdn. Rühren bei 0° wurde aufgearbeitet. Beim Versetzen der CH_2Cl_2-Lösung mit Petroläther (40°) kristallisierten 0.25 g (6 %) farblose Nadeln mit Schmp. 167-168° aus. Nach dem NMR-Spektrum handelte es sich dabei um Phthalylaminoisobuttersäureanhydrid (Lit.[105] Schmp. 167°): a 2.28 τ, b 8.17 τ; Verhältnis 8:12. Nach weiterem Versetzen mit Petroläther kristallisierten aus der Lösung 1.51 g (25 %) farblose Nadeln mit Schmp. 40-50°, Zersetzung ab 53°.
IR: (CCl_4) C=O-OO 1775 cm^{-1} (aufgespalten bei 1810 cm^{-1}), C=O-N 1720 cm^{-1}.
NMR: c 2.13 τ, d 8.07 τ, e 8.61 τ.



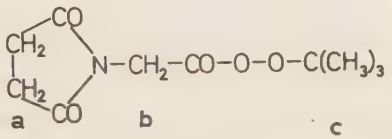


$C_{16}H_{19}O_5N$ (305.3) Ber. 62.94 C 6.27 H
(A 84) Gef. 63.55 C 6.57 H

Succinylglycyl-tert.-butylperoxyester

4.00 g (22.8 mMol) Succinylglycylchlorid in 15 ccm CH_2Cl_2 wurden unter Rühren innerhalb 10 Min. bei 0° zu der Lösung von 2.43 g (27.0 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd und 2.14 g (27.0 mMol) Pyridin in 20 ccm CH_2Cl_2 eingetropft. Beim Aufarbeiten nach 4 Stdn. Rühren sowie 12 Stdn. Stehen bei 0° isolierte man 2.75 g (53 %) farblose Kristalle mit Schmp. 75-86°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus CH_2Cl_2/Petroläther betrug der Schmp. 92-93° unter Zersetzung IR: (KBr) C=O-OO 1772 cm^{-1}, C=O-N 1700 cm^{-1}. NMR: a 7.11 τ, b 5.64 τ, c 8.62 τ.

$C_{10}H_{15}O_5N$ (229.2) Ber. 52.39 C 6.60 H
(A 78b) Gef. 52.94 C 6.78 H



Produktanalyse der Thermolyse des Phthalylglycyl-tert.-butylperoxyesters

1 CO_2-Bestimmung

997 mg (3.60 mMol) Perester wurden in 23 ccm stickstoffgesättigtem Dekalin, ausgehend von 25°, 20 Min. bei 150° gehalten und dann wieder auf 25° abgekühlt. Dabei wurden 63.5 ccm Gas (79 %, 2.83 mMol) in einer Gasbürette aufgefangen, das nach dem IR-Spektrum mit CO_2 identisch war: intensive Bande bei 2315 cm^{-1}.

2 Untersuchung des Rückstands

3.90 g (14.1 mMol) Perester wurden 1.5 Stdn. in 38 ccm Dekalin unter Durchperlen eines schwachen Stickstoff-Stromes (1 Blase/Sek.) bei 145° zersetzt. Das von dieser Lösung aufgenommene IR-Spektrum zeigte C=O-Banden bei 1779, 1738, 1720 cm^{-1} und war im übrigen sehr ähnlich mit dem im folgenden erwähnten Spektrum authentischen N-Methyl-phthalimids. - Das Lösungsmittel wurde bis 110°/11 Torr (Ölbad) abgezogen, wobei 3.55 g eines klebrigen Produktes zurückblieben. Dieser Rückstand lieferte bei der Destillation bis 150°/11 Torr (Bad) 0.52 g farblose Nadeln mit Schmp. 68-84°. Nach dem NMR-Spektrum bestanden diese als Hauptprodukt aus

N-Methyl-phthalimid: Phenyl 2.05-2.25 τ , Methyl 6.8 τ (Verhältnis 4:2.72). Daneben wies das Spektrum noch zwei Singuletts bei 4.48 τ und 8.7 τ auf, die etwa 10 % der Fläche der N-Methyl-phthalimid-Protonen ausmachten. Nach dem Umkristallisieren aus $CHCl_3$/Petroläther (70°) betrug der Schmp. 128-131° und ergab keine Schmp.-depression mit authentischem Material (Lit.[106] 132-134°). IR: (KBr) C=O 1750 cm^{-1}, 1708 cm^{-1} (breite Bande).

Der klebrige Rückstand konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden und wurde daher in eine Sublimationsapparatur übergeführt. Bei einer Bad-Temperatur von 160°/11 Torr erhielt man 0.67 g (Fraktion 2a) farblose Nadeln mit Schmp. 65-105°. Nach einer Stde. Sublimieren wurde willkürlich eine weitere Fraktion (2b) aufgefangen: 0.31 g farblose, klebrige Kristalle mit Schmp. 40°. Nach den IR-Spektren lag in beiden Fraktionen N-Methyl-phthalimid vor, das im Gegensatz zu dem nun verbleibenden Rückstand (1.62 g) nur eine schwache Absorption aliphatischer Protonen bei 2870 cm^{-1} aufwies. Im NMR-Spektrum der Fraktion 2b verstärkten sich die Signale bei 4.48 und 4.88 τ , besonders intensiv wurde jedoch das Singulett bei 8.70 τ , das auf die Reaktion mit Lösungsmittelmolekülen zurückzuführen war. Dieser Trend ließ sich an Hand des NMR-Spektrums im Rückstand weiter verfolgen. Hier war das N-Methyl-Signal bei 6.80 τ fast verschwunden; man beobachtete insgesamt folgende Singuletts: Phenyl 2.00-2.24 τ , Methylen 4.50 und 4.85 τ , Dekalyl 8.00-9.50 τ im Verhältnis 2.95:0.85:10. Dagegen blieben Lage und Intensität der C=O-Banden des Rückstands im IR-Spektrum erhalten.

Die einzelnen Fraktionen wurden nun auf Kieselgel G unter folgenden Bedingungen dünnschichtchromatographisch untersucht: Trennmittel: 1/3 Cyclohexan, 2/3 Essigester, Entwickler: Jod. An Hand der Laufzeiten - verglichen mit authentischem Material - ließ sich in den Fraktionen 1 bis 2b N-Methyl-phthalimid (R_f 0.622) neben wenig Komponente des Rückstands (R_f 0.805) nachweisen. Die Lauffläche des reinen Rückstands (R_f 0.805) war jedoch lang ausgezogen und bestand nach der Bestrahlung mit lang bzw. kurzwelligem UV aus zwei Komponenten.

Insgesamt zersetzte sich der Perester zu 50-60 % isolierbarem N-Methyl-phthalimid. In einer Nebenreaktion (~ 40 %) verbanden sich die nach Verlust von CO_2 primär entstehenden Radikale mit Dekalinmolekeln zu einem Produktgemisch, das nicht weiter getrennt werden konnte.

3 Bestimmung von Aceton und tert.-Butanol

52.2 mg Perester wurden 2.5 Stdn. in einer Ampulle mit 1 ml stickstoffgesättigtem Äthylbenzol bei 155° zersetzt. Mit Toluol als Standard wurde das Produktgemisch unter den auf S. 95 angegebenen Bedingungen gaschromatographisch untersucht.

	Menge	Fläche	f(../Toluol)	ber. Menge	R_t Min.
Probe:					
Aceton		4	1.032	0.602 mg	2.18
tert.-Butanol		51	0.836	9.5 mg	3.05
Toluol	14.5 mg	93			14.85
Äthylbenzol	1 ml				

Der Perester zersetzte sich somit zu 6 % unter Bildung von Aceton und 68 % unter Bildung von tert.-Butanol.

4 Bestimmung des Jodverbrauchs beim Zerfall

Die Thermolyse in Gegenwart von Jod wurde am Beispiel des Phthalylalanyl-tert.-butylperoxyesters durchgeführt. 1.20 mg ($4.12 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) Perester wurden mit 2.84 mg ($11.19 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) Jod 20 Min. bei 130° in 10 ml stickstoffgesättigtem Toluol zersetzt ($E_o = 1.27$, $E_t = 1.00$, $\varepsilon_o = 1052$ bei 498 mμ). Nach der Extinktionsabnahme wurden 41 % der bei dem Peresterzerfall erwarteten Radikale durch Jod abgefangen.

Bestimmung der Halbwertszeit von N-Phthalylaminocarbonsäure-tert.-butylperoxyestern bei 58.2° ± 0.1° in Toluol

Eine Lösung von Perester und Jod (Verhältnis etwa 20:1) wurde in eine stickstoffgespülte, thermostatisierte Küvette eingeführt. Der Küvettenhalter[z] wurde durch das Wasser eines geeichten Thermostaten erwärmt; die Temperaturdifferenz zwischen Thermostat und Küvettenhalter betrug 1.9°. Gegenüber den Messungen bei Raumtemperatur erniedrigte sich der Extinktionskoeffizient bei 58.2° auf 941 bei 498 mμ. Die

---

[z] Konstruktion[107]

Duplizierung der Kinetik ergab für die Bestimmung der Halbwertszeit einen Fehler von 1-1.6 %.

Schichtdicke d = 0.8 cm.

Phthalylglycyl-tert.-butylperoxyester

46.2 mg Perester/ 10 ml Toluol = $1.67 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

3.08 mg Jod/10 ml Toluol = $1.215 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

E	t Sek$\cdot 10^{2}$
1.04	0
0.97	1.2
0.92	10.8
0.87	30.6
0.80	57.0
0.73	92.4
0.59	145.8
0.44	201.6
0.40	232.2
0.35	253.8
0.29	298.8
0.21	345.6
0.15	390.0

$$k_1 = \frac{0.95^{y}}{39.2 \cdot 10^{3} \cdot 941 \cdot 1.67 \cdot 10^{-2} \cdot 0.8} =$$

$$1.925 \cdot 10^{-6} \quad (\text{Sek}^{-1})$$

t/2 = 100 Stdn.

Phthalylalanyl-tert.-butylperoxyester

58.5 mg Perester/10 ml Toluol = $2.008 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

2.70 mg Jod/10 ml Toluol = $1.065 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

E	t (Sek 10^{2})
0.86	0
0.84	0.6
0.76	6.6
0.64	13.2
0.555	18.6

[y] s. S. 97[b]

E	t (Sek 10^2)
0.492	22.8
0.455	25.2
0.36	31.8
0.286	36.6
0.226	40.8
0.124	48.6
0.082	52.8
0.063	55.8
0.03	58.2

$$k_1 = \frac{0.86}{56.1 \cdot 10^2 \cdot 2.008 \cdot 10^2 \cdot 941 \cdot 0.8}$$

$$= 1.015 \cdot 10^{-5} \ (Sek^{-1})$$

t/2 = 19 Stdn.

Phthalyl-ß-phenylalanyl-tert.-butylperoxyester

73.5 mg Perester/10 ml Toluol = $2.00 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

2.44 mg Jod/10 ml Toluol = $9.63 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

E	t (Sek 10^2)
0.68	0
0.67	0.3
0.64	1.5
0.46	8.1
0.43	9.3
0.40	10.5
0.34	12.9
0.274	15.9
0.19	20.1
0.15	22.5
0.115	24.9
0.08	29.1
0.042	36.3

$$k_1 = \frac{0.68}{27.3 \cdot 10^2 \cdot 2.00 \cdot 10^{-2} \cdot 941 \cdot 0.8}$$

$$= 1.65 \cdot 10^{-5} \ (Sek^{-1})$$

t/2 = 11.7 Stdn.

Phthalylaminoisobuttersäure-tert.-butylperoxyester

72.2 mg Perester/10 ml Toluol = $2.37 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

2.915 mg Jod/10 ml Toluol = $11.5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

E	t (Sek 10^2)
0.84	0
0.812	0.6
0.775	1.2
0.733	1.8
0.695	2.4
0.648	3.0
0.608	3.6
0.564	4.2
0.48	5.4
0.396	6.6
0.315	7.8
0.274	8.4
0.235	9.0
0.197	9.6

$$k_1 = \frac{0.855}{12.18 \cdot 10^2 \cdot 2.37 \cdot 10^{-2} \cdot 941 \cdot 0.8}$$

$$= 3.94\ 10^{-5}\ (\text{Sek}^{-1})$$

$t/2 = 4.9$ Stdn.

Succinylglycyl-tert.-butylperoxyester

247.9 mg Perester/10 ml Toluol = $1.08 \cdot 10^{-1}$ Mol/l

2.97 mg Jod/10 ml Toluol = $11.7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

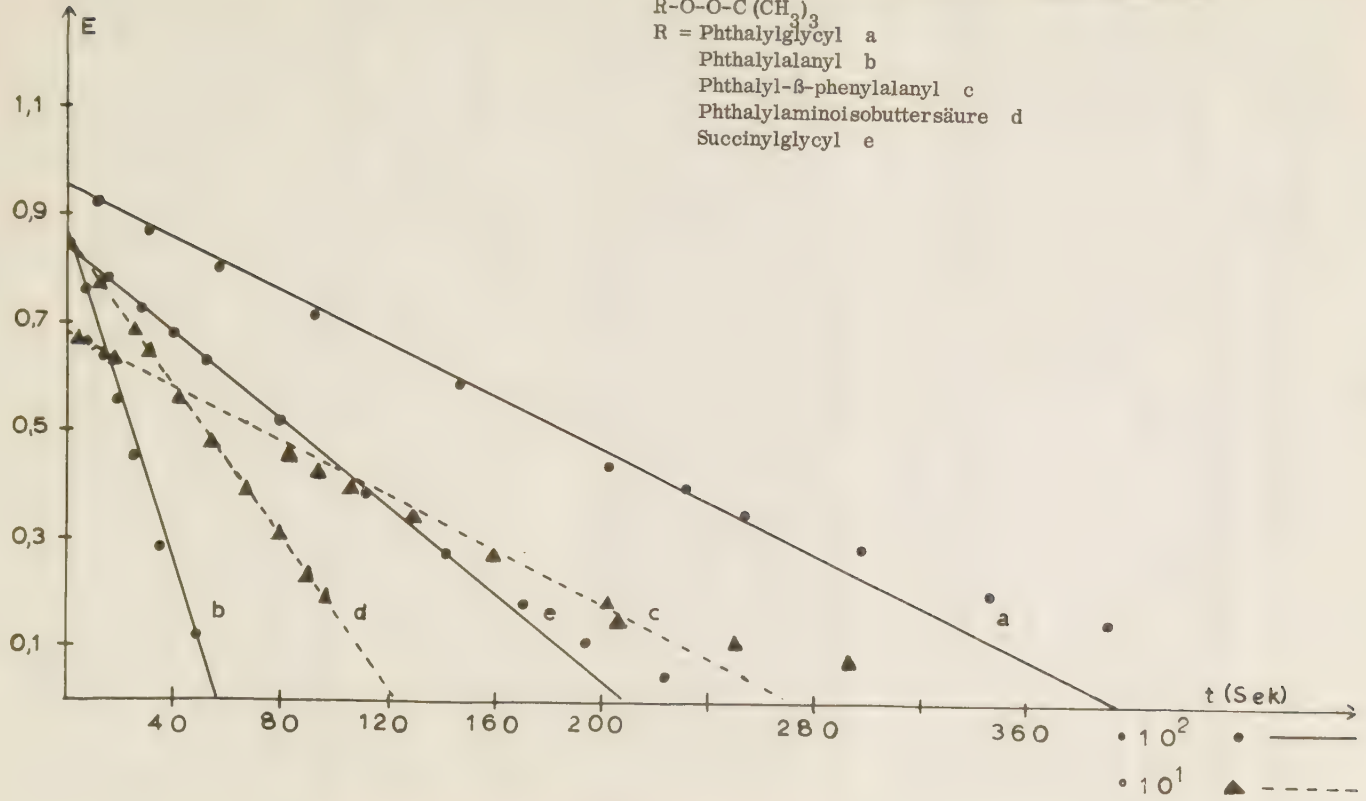
E	t (Sek 10^2)
0.85	0.0
0.817	6.0
0.775	15.0
0.73	27.0
0.68	39.0
0.631	51.0
0.52	78.6
0.39	111.0
0.276	141.0
0.181	171.0
0.112	195.0
0.043	225.0

$$k_1 = \frac{0.835}{2.088 \cdot 10^4 \cdot 1.08 \cdot 10^{-1} \cdot 941 \cdot 0.8}$$

$$= 4.90 \cdot 10^{-7}\ (\text{Sek}^{-1})$$

$t/2 = 394$ Stdn.

Abb. 8: Bestimmung der Zerfallskonstanten von α-Phthalimido- und α-Succinimido-percarbonsäure-tert.-butylestern bei 58.2° in Toluol (ermittelt durch Extinktionsabnahme zugesetzten Jods)
R-O-O-C $(CH_3)_3$
R = Phthalylglycyl a
Phthalylalanyl b
Phthalyl-ß-phenylalanyl c
Phthalylaminoisobuttersäure d
Succinylglycyl e



Reaktion von Glycyl-N-carbonsäureanhydrid mit tert.-Butylhydroperoxyd

Darstellung von Glycyl-N-carbonsäureanhydrid nach Lit.[108]

15.0 g (135 mMol) Glycinhydrochlorid wurden in einem 1 L-Dreihalskolben in 220 ccm Nitrobenzol unter Rühren auf 100° erwärmt. Während 5 Stdn. wurde ein über konz. Schwefelsäure getrockneter Gasstrom von Phosgen eingeleitet. Nach dem Abkühlen kristallisierten 1.50 g (11 %) (Lit. 83 %) farbloses Pulver aus, das bei 115-140° gering sinterte und bei 280° noch nicht geschmolzen war. IR: (KBr) NH 3250 cm^{-1}, C=O 1750, 1860 cm^{-1}. Zur Reinheitsbestimmung wurden 56.0 mg Anhydrid in 20 ccm Eiswasser gelöst und mit 20 ml 0.1 n NaOH versetzt. Nach der Rücktitration mit 0.1 n HCl (12.35 ml) war das Anhydrid zu 70 % rein.

Umsetzung des Anhydrids mit tert.-Butylhydroperoxyd

755.5 mg (8.40 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd in 75 ccm Toluol wurden unter Rühren in einem 100 ml Zweihalskolben mit angeschlossener Gasbürette auf 50° erwärmt. Nach genauer Temperatur-Einstellung wurden 264.5 mg (2.62 mMol) Anhydrid über ein gewinkeltes Kölbchen zugegeben. Dann wurde das sich entwickelnde Gas in der Bürette regelmäßig abgelesen. Insgesamt wurden 55.9 ccm Gas (2.5 mMol) entwickelt, das nach dem IR-Spektrum aus CO_2 (2310 cm^{-1}) und Kohlenwasserstoff bestand (2820-3000 cm^{-1}).

Nach Rücktitration der Toluol-Lösung mit 0.1 n $Na_2S_2O_3$ waren 1.05 mMol tert.-Butylhydroperoxyd verbraucht worden. Bei einem weiteren Ansatz wurden aus 220 mg (2.18 mMol) Anhydrid und 450 mg (5.00 mMol) tert.-Butylhydroperoxyd 56.6 ccm (2.53 mMol) Gas entwickelt. Das entstandene farblose Pulver wurde abfiltriert, mit Petroläther (40°) gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 125 mg polymeres Produkt, das beim Erhitzen ab 220° braun wurde und sich über 310° schwarz färbte.

(aus 2.62 mMol Anhydrid; 18°, 718 Torr.)

t (Sek·10^2)	ccm Gas
0.6	2.0
1.2	8.5
1.8	14.5
2.4	21.0
3.0	26.5
3.6	30.5

t (Sek·10^2)	ccm Gas
4.2	33.7
4.8	40.0
5.4	42.3
6.6	43.3
9.0	49.7
10.8	52.3
12.0	59.5
22.8	62.5

Die Hälfte des insgesamt aufgefangenen Gases wurde nach etwa 6 Min. entwickelt.

H. Ergänzende Versuche

α-Methyl- α-acetoxy-buttersäure-phenylhydrazid

Innerhalb 20 Min. wurde unter Rühren bei 0° eine Lösung von 4.46 g (25.0 mMol) α-Methyl-α-acetoxy-butyrylchlorid in 20 ccm CH_2Cl_2 zu der Lösung von 3.22 g (30.0 mMol) 2.6-Lutidin und 3.25 g (30.0 mMol) Phenylhydrazin in 30 ccm CH_2Cl_2 eingetropft. Nach 3 Stdn. Rühren bei Raumtemperatur wurde neutral gewaschen und eingeengt, wobei man 5.10 g (82 %) farblose, klebrige Nadeln erhielt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Isopropanol betrug der Schmp. 129-130.5°.

$C_{13}H_{18}O_3N_2$ (250.3) Ber. 62.38 C 7.25 H
(A 32) Gef. 62.92 C 7.38 H

Im IR-Spektrum (KBr) zeigten sich keinerlei Lacton-Banden bei 1770-1800 cm^{-1}: O-C=O-CH_3 1732 cm^{-1}, C=O-NH 1660 cm^{-1} NH 3225 cm^{-1}, 3300 cm^{-1}.

α-Acetoxy-cyclohexancarbonsäure-phenylhydrazid

Unter den gleichen Bedingungen lieferte α-Acetoxy-cyclohexancarbonsäurechlorid bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin in 81 proz. Ausbeute farblose Nadeln, die nach dem IR-Spektrum nur aus offenkettigem Carbonsäure-phenylhydrazid bestanden. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Isopropanol betrug der Schmp. 139.5-140.5°.
IR: (KBr) O-C=O-CH_3 1745 cm^{-1}, C=O-NH 1655 cm^{-1}, NH 3300 cm^{-1}.

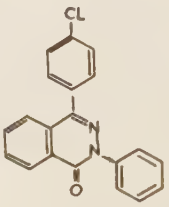
$C_{15}H_{20}O_3N_2$ (276.3) Ber. 65.19 C 7.30 H
(A 34) Gef. 65.69 C 7.32 H

1-p-Chlorphenyl-3-phenyl-phthalazin-4-on

Die in der Literatur beschriebenen Versuche - Umsetzung von 3-Chlor-3-phenylphthalid mit Phenylhydrazin[28] - wurden unter den obigen Reaktionsbedingungen auf das 3-Chlor-3-p-chlorphenyl-phthalid übertragen. In 64 proz. Ausbeute erhielt man ein substituiertes Phthalazin in Form von farblosen, fein verfilzten Nadeln mit Schmp. 167-169°, dessen Konstitution sich durch Analyse und IR-Spektrum sichern ließ.

$C_{20}H_{13}ClON_2$ (332.8) Ber. 72.18 C 3.93 H
(A 31) Gef. 72.06 C 3.89 H

IR: (CH_2Cl_2) keine NH- bzw. OH-Banden,
C=O, C=N 1652 cm^{-1}



o-Benzoyl-benzoesäure-(benzoylhydrazon)

a) Darstellung

Innerhalb 20 Min. ließ man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 6.12 g (25.0 mMol) 3-Chlor-3-phenyl-phthalid in 25 ccm CH_2Cl_2 zu der Lösung von 4.09 g (30.0 mMol) Benzhydrazid und 2.15 g (20.0 mMol) 2.6-Lutidin in 45 ccm CH_2Cl_2 eintropfen. Beim Aufarbeiten nach 10 Stdn. Rühren bei Raumtemperatur erhielt man 5.45 g (63 %) farblose Nadeln, die nach dem Umkristallisieren aus Isopropanol bei 177-179° schmolzen.

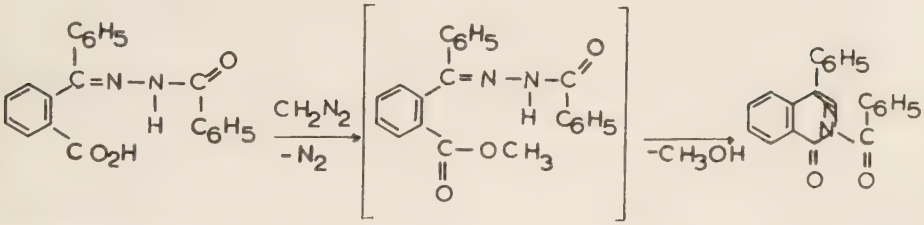
$C_{21}H_{16}O_3N_2$ (344.4) Ber. 73.24 C 4.68 H
Gef. 73.45 C 4.94 H

IR: (KBr) NH 3340 cm^{-1}, COOH 3600-2300 cm^{-1}, 1691 cm^{-1}, C=N 1630 cm^{-1}.

b) Ringschluß unter der Einwirkung von Diazomethan

Die Anwesenheit einer freien COOH-Funktion sollte durch Methylieren mit Diazomethan chemisch nachgewiesen werden. Man erhielt dabei farblose, würfelförmige Kristalle, die bei 193-198° schmolzen und im IR-Spektrum keine OH bzw. NH-Banden mehr aufwiesen. Statt des gewünschten Esters war vermutlich über den Ester 1-Phenyl-3-benzoyl-phthalazin-4-on entstanden. IR: (KBr) $C_6H_5C{=}O$ 1732 cm^{-1}, Phthalazin-C=O, -C=N 1652 cm^{-1}.

$C_{21}H_{14}O_2N_2$ (326.3) Ber. 77.28 C 4.32 H
(A 37) Gef. 77.07 C 4.17 H



Reaktion von N-Acetyl-N-phenylalanylchlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd

Die Reaktion von N-Acetyl-N-phenylalanin mit Thionylchlorid führte nur zu harzigen schwarzen Produkten; dagegen gelang die Umsetzung mit Oxalylchlorid. 10.0 g (48.3 mMol) N-Acetyl-N-phenylalanin, aufgeschlämmt in 20 ccm CH_2Cl_2 wurden mit 12.7 g (100 mMol) Oxalylchlorid 25 Min. bei 0° gerührt. Dann wurden überschüss. Oxalylchlorid und Lösungsmittel bei 25°/11 Torr abgezogen. Der gelbe Rückstand wurde mit Petroläther gewaschen und 30 Min. bei 25°/0.01 Torr gehalten. Schmp. etwa 80° unter Zersetzung. Bei längerem Stehen verfärbte sich das Säurechlorid braun. Ausbeute: 9.80 g (90 %); 109 % Cl^-. IR: (CH_2CL_2) C=O 1795, 1769 cm^{-1}, C=O-N 1725 cm^{-1}. Die Umsetzung des Säurechlorids mit tert.-Butylhydroperoxyd und 2.6-Lutidin nach Methode a (S. 50) führte nach dem Chromatographieren in 17 proz. Ausbeute zu 3 Fraktionen, die nach der Aktivsauerstoffbestimmung[z] aus unreinen Substanzgemischen bestanden: (ber. 5.74 %) Fraktion 1: 8.65 %, Fraktion 3: 3.80 %. Im NMR-Spektrum betrug die Intensität der Phenyl-Protonen nur 50 % d. Th. verglichen mit den Methyl-Protonen des Alanins.

α-Acetaminoisobuttersäure

α-Aminoisobuttersäure wurde mit Acetanhydrid in alkalischer Lösung acetyliert und lieferte nach dem Umkristallisieren aus Wasser in 52 proz. Ausbeute farblose Nadeln mit Schmp. 193-198° (Lit.[109] 191°). Nach Versetzen mit einem Überschuß 0.1 n NaOH wurde ein Teil der Substanz mit 0.1 n HCl zurücktitriert, wobei 102 % der ber. Menge 0.1 n NaOH verbraucht wurden.

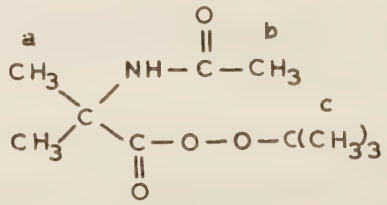
[z] s. S. 66

α-Acetaminoisobuttersäurechlorid

Die Darstellung des Säurechlorids aus Säure und Thionylchlorid führte nur zu einer schwarzen klebrigen Masse, die in CH_2Cl_2 wenig löslich war. Es wurden daher 1.90 g (13.1 mMol) α-Acetaminoisobuttersäure in 10 ccm CH_2Cl_2 mit einem Tropfen Pyridin und 5.00 g (42.0 mMol) Thionylchlorid 36 Stdn. bei Raumtemperatur gehalten. Es entstand eine dunkelrote Lösung, die bei 25^0/11 Torr von überschüss. Thionylchlorid befreit wurde. IR: (CH_2Cl_2) C=O 1880, 1809, 1765 cm^{-1}, CH_3-C=O-N 1680 cm^{-1}, NH 3400 cm^{-1}.

Reaktion von α-Acetaminoisobuttersäurechlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd

Das Säurechlorid wurde sogleich wieder in 15 ccm CH_2Cl_2 gelöst und dann innerhalb 5 Min. bei -25^0 zu einer Lösung von 15.0 mMol 2.6-Lutidin in 10 ccm CH_2Cl_2 getropft. Nach 5 Min. Stehen wurde dann wiederum innerhalb 5 Min. eine Lösung von 15.0 mMol tert.-Butylhydroperoxyd in 10 ccm CH_2Cl_2 bei -25^0 eingetropft. Nach 3 Stdn. Rühren bei 0^0 isolierte man beim Aufarbeiten (Al_2O_3 basisch, Akt. 1) ein von Kristallen durchsetztes farbloses Öl in einer Ausbeute von 29 %. IR: (CCl_4) C=O 1830 cm^{-1}, C=O-N 1710 cm^{-1}, NH 3400 cm^{-1} sehr schwach. NMR: a 8.10-8.57τ, b 7.78τ, c 8.72τ. Nach dem NMR-Spektrum war das Produkt nicht einheitlich; insbesondere waren die Protonen c etwa 50 % schwächer als die geminalen Methyl-Gruppen ausgeprägt, deren Signal nach der Breite evt. von einer tert.-Butyl-Gruppe überlagert war. Aktivsauerstoff[z]: 7.16 % (ber. 7.37).



[z] s. S. 66

Reaktion von 3-Hydroxy-3-trichlormethyl-phthalid mit tert.-Butylhydroperoxyd

3-Hydroxy-3-trichlormethyl-phthalid

Phthalsäureanhydrid wurde mit Natriumtrichloracetat in wasserfreiem Dimethoxyäthan umgesetzt (Lit.[46]), wobei man farblose Nadeln mit Schmp. 141° (Lit.[110] 144°) in einer Ausbeute von 46 % (Lit.[46] 77 %) erhielt.

Umsetzung mit tert.-Butylhydroperoxyd

Die direkte Veresterung mit tert.-Butylhydroperoxyd und 70 proz. Schwefelsäure führte nach 4 Stdn. Rühren bei Raumtemperatur zu keiner Umsetzung.
Ebenso führte die Reaktion über das aus 3-Hydroxy-3-trichlormethyl-phthalid und Thionylchlorid dargestellte Pseudo-Säurechlorid unter den üblichen Bedingungen zu keiner Umsetzung.

Reaktion von Trichloracetylglykol mit tert.-Butylhydroperoxyd

Trichloracetylglykol

Äthylenoxyd wurde bei -20° mit Trichloressigsäure nach den Angaben der Literatur[47] umgesetzt und lieferte nach dem Destillieren eine farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 31.4 %. Hauptfraktion: Sdp. 110-114°/0.3 Torr (Lit.[47] 130-140°/12 Torr), n_D^{20} = 1.4820. IR: (CCl_4) C=O 1765 cm^{-1}, OH 3600-2400 cm^{-1}. Nach der intensiven C=O-Bande lag das Trichloracetylglykol hauptsächlich in der offenen Form vor; gleichzeitig machten jedoch Wasserstoffbrücken auf eine starke Wechselwirkung zwischen OH- und C=O-Gruppe aufmerksam. Im Einklang damit lag auch das OH-Signal im NMR bei tiefem Feld; 3.64 τ (vgl. Lit.[111]).

Umsetzung mit tert.-Butylhydroperoxyd

Die direkte Veresterung mit 70 proz. Schwefelsäure und tert.-Butylhydroperoxyd lieferte nach 4 Stdn. Rühren bei Raumtemperatur ein hauptsächlich offenkettiges Trichloracetylglykol-tert.-butylperoxyd. IR: (Film) C=O 1768 cm^{-1}. Die Aufspaltung der tert.-Butyl-Protonen im NMR-Spektrum sprach für die Anwesenheit von höchstens 20 % Lactonperoxyd.

Oxydationsversuche von Trichloracetaldehyd-äthylenacetal

a) Herstellung[112]

Chloralhydrat wurde mit Äthylenglykol und Schwefelsäure acetalisiert, wobei man in 71 proz. Ausbeute farblose Nadeln mit Schmp. 35-38° (Lit.[112] 40°) erhielt. IR: (CCl_4) keine C=O- bzw. OH-Bande; C.H 2980-2890 cm^{-1}.

b) Umsetzungen

Lösungen von Chloral-äthylenacetal in Benzol, Cyclohexan, Schwefelkohlenstoff und Acetanhydrid wurden unter UV-Bestrahlung in einer Sauerstoffatmosphäre geschüttelt. Auch nach mehreren Stdn. konnte keine Abnahme des Sauerstoffvolumens beobachtet werden. Dagegen reagierte die Substanz in flüssigem Zustand bei 100° mit durchperlendem Sauerstoff. Nach Passieren des Einleitungsgefäßes wurde das wieder austretende Gas noch durch je eine Falle mit Wasser und 0.1 n NaOH gespült. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stdn. wurden die nun sauer reagierenden Lösungen vereinigt und mit 0.1 n NaOH titriert; dabei zeigte sich, daß 62 % HCl bezogen auf eingesetztes Acetal abgespalten worden waren. Wegen dieser Nebenreaktion und da durch Destillation und IR-Spektren keine einheitliche Verbindung isoliert werden konnte, wurde die Umsetzung nicht weiter verfolgt.

Reaktion von ß-Benzoyl-α,ß-dichloracrylsäurechlorid mit tert.-Butylhydroperoxyd

ß-Benzoyl-α,ß-dichloracrylsäure

Dichlormaleinsäureanhydrid wurde mit Benzol und $AlCl_3$ umgesetzt[z] und lieferte in 55 proz. Ausbeute ein gelbliches Pulver mit Schmp. 71-75°. Nach der Titration mit 0.1 n NaOH gegen Phenolphthalein in Äthanol war die Substanz zu 95 % rein.
Eine direkte Veresterung mit tert.-Butylhydroperoxyd und 70 proz. Schwefelsäure führte nur in geringer Ausbeute zu Di-tert.-butylperoxyd.

ß-Benzoyl-α,ß-dichloracrylsäurechlorid (Pseudoform)

wurde durch Behandlung der Säure mit der doppelten Molmenge Thionylchlorid während 11 Stdn. bei 62° gewonnen. Nach Abziehen überschüss. Thionylchlorids bei 25°/11 Torr verblieb in einer Ausbeute von 102 % eine etwas grünliche Masse mit Schmp.

[z] In der Lit.[113] ist der analoge Versuch mit Dibrommaleinsäureanhydrid beschrieben.

45-54° und 93 % Cl^-. Nach dem IR-Spektrum lag das Säurechlorid ganz in der geschlossenen Lactonform vor: (KBr) C=O 1805 cm^{-1}.

Umsetzung mit tert.-Butylhydroperoxyd

Die Reaktion des Pseudosäurechlorids mit tert.-Butylhydroperoxyd und 2.6-Lutidin (nach Methode a, S. 50) bei -20° führte in 59 proz. Ausbeute zu einer farblosen Flüssigkeit mit n_D^{20} = 1.5580, die nach dem IR-Spektrum zu etwa 60 % aus nicht analysenreinem 2-Phenyl-2-tert.-butylperoxy-3.4-dichlor-oxacyclopenten (3.4)-4-on neben offenem Perester bestand. IR: (CCl_4) C=O-Lacton 1812 cm^{-1} (100 %), C=O-OO 1774 cm^{-1} (67 % D). Umsetzungen bei Raumtemperatur führten zu höheren Ausbeuten sowie einem größeren Anteil an offenem Perester.

Veresterung von ß-Benzoylacrylsäure mit tert.-Butylhydroperoxyd und 70 proz. Schwefelsäure

Die Umsetzung führte in 30 proz. Ausbeute zu einer farblosen Flüssigkeit, die nach dem NMR-Spektrum (3 intensive Singuletts bei 8.45, 8,68 und 8,74 τ) vermutlich sowohl an der C=O- als auch an der C=C-Funktion reagiert hatte. Im IR-Spektrum wurde keine C=O-Lactonbande beobachtet.

Zusammenfassung

1) Aus α-Acyloxy-carbonsäurechloriden und tert.-Alkylhydroperoxyden können in Abhängigkeit von der Struktur und den Reaktionsbedingungen normale α-Acyloxy-percarbonsäure-tert.-alkylester VIII oder 2-tert.-Alkylperoxy-1.3-dioxolan-4-one IX entstehen. Ohne Basen entsteht immer IX; große α-Alkylsubstituenten fördern den Ringschluß, ebenso kleine Acyloxygruppen und sperrige Basen wie 2.6-Lutidin. Die Mechanismen der konkurrierenden Reaktionen werden diskutiert.

2) 2-tert.-Alkylperoxy-1.3-dioxolan-4-one gehören zu den stabilsten Peroxyden. Sie zerfallen bei 150 - 170° unter homolytischer Spaltung der Peroxydbindung und sind ausgezeichnete Hochtemperaturinitiatoren. Die Zerfallsprodukte wurden analysiert.

3) o-Aroylbenzoesäurechloride bilden mit tert.-Alkylhydroperoxyden und Basen cyclische 3-tert.-Alkylperoxy-3-arylphthalide. Entsprechende 3-tert.-Alkylperoxy-3-alkyl-phthalide wurden aus o-Carboxy-aryl-alkyl-ketonen mit tert.-Alkylhydroperoxyden und Schwefelsäure erhalten. Beide Verbindungsklassen zerfallen bei etwa 150° homolytisch mit übersichtlichen Folgereaktionen; sie eignen sich gut als Hochtemperaturinitiatoren.

4) γ-Keto-carbonsäuren bilden bei der Veresterung mit tert.-Alkylhydroperoxyd und Schwefelsäure oder über die Säurechloride stabile γ-tert.-Alkylperoxy-γ-lactone, die ausschließlich homolytisch zerfallen und gute Initiatoren sind.

5) Auch nachbarständige Esterfunktionen können sich bei der Acylierung von tert.-Alkylhydroperoxyden unter Bildung von Peroxy-orthoestern beteiligen. Aus Tetrachlorphthalsäuremethylesterchlorid bzw. -allylesterchlorid ließen sich sogar reine 3-Methoxy- bzw. 3-Allyloxy-3-tert.-alkylperoxy-tetrachlorphthalide gewinnen, deren Thermolyse untersucht wurde.

6) Aus α-Acylamino-carbonsäurechloriden und tert.-Alkylhydroperoxyden konnten keine einheitlichen Peroxyde isoliert werden. α-Phthalimido- und α-Succinimido-carbonsäurechloride hingegen bildeten mit tert.-Alkylhydroperoxyd entsprechende Persäureester. Aus Zerfallskinetik und Produktanalysen darf man auf eine homolytische Fragmentierung dieser Verbindungen bei der Thermolyse schließen.

7) Aus o-Benzoyl-benzoesäureanilid und -äthylamid ließen sich über die Säurechloride und deren Reaktion mit tert.-Alkylhydroperoxyd unter Ringschluß äußerst stabile 1-Keto-3-tert.-butylperoxy-3-phenyl-isoindole gewinnen, deren homolytischer Zerfall untersucht wurde.

LITERATURVERZEICHNIS

1. A. v. BAEYER und V. VILLIGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 738 (1901)
2. R. CRIEGEE in Houben-Weyl, Methoden der org. Chem., G. Thieme Verlag, Stuttgart, Bd. 8, S. 3 (4. Aufl.)
3. A. RIECHE, Angew. Chem. 70, 251 (1958)
4. C. RÜCHARDT in Fortschr. chem. Fortsch., Bd. 6, S. 251 (1966)
5. A. RIECHE, E. SCHMITZ und E. BEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. 91, 1942 (1958)
6. M. LEDERER, Diplomarbeit, Karlsruhe 1950
7. A. RIECHE, E. SCHMITZ und E. GRÜNDEMANN, Angew. Chem. 72 635 (1960)
8. S. J. LAPPORTE, J. org. Chem. 27, 3098 (1962)
9. D. F. DOEHNERT, S. D. STENGEL und D. L. MAGELI, Modern Plastics 36, 135, 140, 144, 172 (1959); Chem. Eng.-News v. 24. 2. 1964 S. 25
10. C. RÜCHARDT, H. BÖCK und I. RUTHARDT, Angew. Chem. 78, 268 (1966)
11. Dissertation I. MAYER-RUTHARDT, Univ. München 1968 in Vorbereitung
12. Dissertation H. BÖCK, Univ. München 1968 in Vorbereitung
13. S. SEARLES, M. TAMRES und G. M. BARROW, J. Amer. chem. Soc. 75, 71 (1953)
14. E. E. BLAISE, C. r. 154 I, 1 596 (1912)
15. A. R. MATTOCKS, J. chem. Soc. 1964, 1918
16. P. R. JONES, Chem. Rev. 63, 461 (1963)
17. B. CAPON, Quart. Rev. 18, 45 (1964)
    M. L. BENDER, Chem. Rev. 60, 53 (1960)
    T. C. BRUICE und S. J. BENKOVIC, Biorganic Mechanisms
    W. A. BENJAMIN, Inc. New York, N. Y. 1966
18. J. CASANOVA, N. D. WERNER und H. R. KIEFER, J. Amer. chem. 89, 2411 (1967)
19. E. L. ELIEL, Stereochemistry of Carbon Compounds, S. 196, McGraw-Hill (1962)
20. C. G. SWAIN, W. H. STOCKMEYER und J. T. CLARKE, J. Amer. chem. Soc. 72, 5426 (1950)
21. C. RÜCHARDT und H. SCHWARZER, Chem. Ber. 99, 1861 (1966)

22. H. WEGSCHEIDER, Mh. Chem. 13, 252 (1892)

23a M. S. NEWMAN und C. W. MUTH, J. Amer. chem. Soc. 73, 4627 (1951)

23b M. S. NEWMAN und C. COURDUVELIS, J. org. Chem. 30, 1795 (1965)

24. W. GRAF, E. GIROD, E. SCHMID und W. G. STOLL, Helv. chim. acta 42, 1085 (1959)

25. M. S. NEWMAN und L. K. LALA, Tetrahedron Letters 1967, 3267

26. P. T. LANSBURY und J. F. BIERON, J. org. Chem. 28, 3564 (1963)

27. P. R. JONES und P. J. DESIO, ebenda 30, 4293 (1965)

28. W. R. VAUGHAN, Chem. Rev. 43, 447 (1948)

29. D. F. DE TAR und CHIN-CHIUN CHU, J. Amer. chem. Soc. 82, 4969 (1960)

30. P. J. BUNYAN und D. H. HEY, J. chem. Soc. 1962, 2771

31. A. RIECHE und M. SCHULZ, Chem. Ber. 98, 3623 (1965)

32. J. H. HELBERGER, Liebigs Ann. Chem. 522, 269 (1936)

33. M. S. NEWMAN, N. GILL und B. DARRÉ, J. org. Chem. 31, 2713 (1966)

34. G. J. COX und M. L. DODDS, J. Amer. chem. Soc. 55, 3391 (1933)

35. D. P. LANGLOIS und H. WOLFF, ebenda 70, 2624 (1948)

36a F. H. DICKEY, Shell Development U. S. Patent 2455569 (7. 12. 1948)

36b A. N. SOROKINA et al., Zh. org. Khim. 3, (5), 861 (1967); C. A. 67, 43 397k 1967

37. E. OTT, Liebigs Ann. Chem. 392, 273 (1912)

38. H. MEYER, Mh. Chem. 22, 577 (1901)

39. A. KIRPAL und H. KUNZE, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2102 (1929)

40. N. A. MILAS, Internationales Symposium "Chemie der org. Peroxyde" 13-15 Sept. 1967 in Berlin-Adlersdorf

41. P. D. BARTLETT und R. R. HIATT, J. Amer. chem. Soc. 80, 1398 (1958)
P. D. BARTLETT, Experientia, Suppl. VII, 275 (1957)
P. D. BARTLETT und T. G. TAYLOR, J. Amer. chem. Soc. 83, 856 (1961)
E. HEDAYA und S. WINSTEIN, Tetrahedron Letters 1962, 563
P. D. BARTLETT und H. MINATO, J. Amer. chem. Soc. 85, 1858 (1963)

42. H. MEYER, Mh. Chem. 28, 1211 (1907)

43. S. WAWZONEK, H. A. LAITINEN und S. J. KWIATKOWKI, J. Amer. chem. Soc. 66, 830 (1944)

44. F. SACHS und A. LUDWIG, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 385 (1904)

45. C. RÜCHARDT und H. BÖCK, Chem. Ber. 100, 654 (1967)

46. A. WINSTON et al., J. org. Chem. 30, 2784 (1965)
47. H. MEERWEIN und G. HINZ, Liebigs Ann. Chem. 484, (1930)
48. H. E. SEYFARTH, A. RIECHE und A. HESSE, Chem. Ber. 100, 624 (1967)
49. F. K. THAYER, O. S. I, 12 (1932)
50. H. G. RULE und J. HARROWER, J. chem. Soc. 1930, 2319
51. E. M. FILACHIONE, J. H. LENGEL und C. H. FISCHER, J. Amer. chem. Soc. 68, 330 (1946)
52. J. KENYAN und M. C. R. SYMONS, J. chem. Soc. 1953, 2129
53. L. FIELD und R. O. BEAUCHAMP, Jr. J. Amer. chem. Soc. 74, 4707 (1952)
54. W. J. BAILEY, F. E. NAYLOR, J. J. HEWITT, J. org. Chem. 22, 1076 (1957)
55. G. VERHULST, und C. GLORIEUX, Bl. Soc. chim. Belg. 41, 501 (1932)
56. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965, 5. Aufl. S. 432
57. M. NAKAJIMA, S. MIYAJIMA, T. SUGA und J. IWASA; C. A. 44, 7811 h (1950)
58. H. BUCHERER, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 1231 (1894)
59. J. A. ALEXANDER, Chem. and Ind. 1951, 112
60. R. GUILIANO und G. LEONARDI, C. A. 46, 10 113 i (1952)
61. R. ANSCHÜTZ, Liebigs. Ann. Schem. 367, 169 (1909)
62. H. ROTH, F. ZINNEKE in Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, G. Thieme Verlag, Stuttgart, Bd. 2, S. 232 (4. Aufl.)
63. R. CRIEGEE, ebenda, Bd. 2 S. 568
64. R. CRIEGEE, W. SCHNORRENBERG und J. BECKE, Liebigs Ann. Chem. 565, 7 (1949)
65. G. LOHAUS, Dissertation Karlsruhe 1952
66. V. R. KOKATNUR, und M. JELLING, J. Amer. chem. Soc. 63, 1432 (1941)
67. C. D. WAGNER, R. H. SMITH und E. D. PETERS, Analyt. Chem. 19, 976 (1947)
68. K. NOZAKI, J. ind. eng. Chem. 18, 583 (1946)
69. N. A. Milas und D. M. SURGENOR, J. Amer. chem. Soc. 68, 642 (1946)
70. A. T. BLOMQUIST und J. A. BERNSTEIN, ebenda 73, 5546 (1951)
71. L. S. SILBERT und D. SWERN, Analyt. Chem. 30, 385 (1958)
72. F. H. DICKEY, J. H. RALEY, F. F. RUST, R. S. TRESEDER und W. E. VAUGHAN, J. ind. eng. Chem. 41, 1673 (1949)
73. A. T. BLOMQUIST und A. F. FERRIS, J. Amer. chem. Soc. 73 3408 (1951)
74. P. D. BARTLETT und R. R. HIATT ebenda 80, 1398 (1958)

75. A. RIECHE und M. SCHULZ, Chem. Ber. 97, 190 (1964)
76. P. D. BARTLETT und J. L. KICE, J. Amer. chem. Soc. 75, 5591 (1953)
77. N. A. MILAS und A. GOLUBOVIC, ebenda 80, 5994 (1958)
78. H. C. MARTIN, J. Amer. chem. Soc. 38, 1142 (1916)
79. H. LIMPRICHT und O. WIEGAND, Liebigs Ann. Chem. 311, 178 (1900)
80. H. U. v. VOGEL, Chemiker-Kalender, Springer - Verlag 1956
81. E. OTT, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 2137 (1928)
Beilstein 5 (EI), 291
82. H. MEYER, Mh. Chem. 25, 1177 (1904)
83. a J. GOTTLIEB, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 958 (1899)
b S. GABRIEL und A. MICHAEL, ebenda 11, 1007 (1878)
84. S. GABRIEL, ebenda 17, 2521 (1884)
85. H. L. YALE, J. Amer. chem. Soc 69, 1547 (1947)
86. H. SUHR, Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York 1965, S. 188
87. - , ebenda S. 187
88. J. BREDT, Liebigs Ann. Chem. 256, 314 (1890)
89. H. v. PECHMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3323 (1900)
90. A. MICHAEL, J. pr. Chem. (2) 44, 113 (1891)
91. J. WALKER, J. chem. Soc. 61, 696 (1892)
92. V. MEYER, J. J. SUDBOROUGH, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 3146 (1894)
93. D'ANS - LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 2. Auflage, Springer - Verlag, 1949
94. J. N. NAZAROV und V. F. KUCHEROV, C. A. 49, 5329 c
95. S. B. RICHTER, U S P. 3164 460, 5. Jan. 1965
96. H. LUND, Acta chem. Scand. 14, 359 (1960)
97. J. H. BILLMANN und W. F. HASTINGS, J. Amer. chem. Soc. 70, 1473 (1948)
98. L. REESE, Liebigs Ann. Chem. 242, 1 (1887)
99. S. GABRIEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 630 (1905)
100. J. SCHEIBER und H. RECKLEBEN, ebenda 46, 2412 (1913)
101. S. GABRIEL, ebenda 40, 2647 (1907)
102. S. GABRIEL, ebenda 41, 242 (1908)
103. J. C. SHEEHAN und V. S. FRANK; J. Amer. chem. Soc. 71, 1856 (1949)

104. S. GABRIEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 57 (1911)

105. S. GABRIEL, ebenda 44, 70 (1911)

106. F. SACHS, ebenda 31, 1225 (1898)

107. H. J. QUADBECK-SEEGER, Dissertation Univ. München 1967

108. H. RINKE, D B P. 840 699 (1950)

109. E. A. BELL, J. chem. Soc. 1958, 2423

110. S. GABRIEL und A. MICHAEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 1551 (1877)

111. s. [87] S. 116

112. J. BOESEKEN, Chemisches Zentralblatt 1927, I 2987

113. R. E. LUTZ, J. Amer. chem. Soc. 52, 3405 (1930)

Lebenslauf

Am 26. 4. 1941 wurde ich als Sohn des Chemikers Dr. Ing. Günther Hamprecht und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Milberg in Dresden geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule trat ich 1951 in das Staatliche Alt- und Neusprachliche Gymnasium in Ludwigshafen/Rh. ein. Ostern 1960 erwarb ich das Reifezeugnis.

Im Sommersemester 1960 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität München. Dort legte ich im Juni 1962 das Diplomchemiker-Vorexamen und im Februar 1965 den mündlichen Teil des Diplomchemiker-Hauptexamens ab. Von März 1965 bis April 1967 fertigte ich unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. Christoph Rüchardt meine Diplom- und Doktorarbeit an.

Seit Mai 1967 bin ich als Assistent im chemischen Praktikum für Mediziner tätig.